



Intégration du collage direct : couches minces métalliques et évolutions morphologiques

Paul Gondcharton

► To cite this version:

Paul Gondcharton. Intégration du collage direct : couches minces métalliques et évolutions morphologiques. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI048 . tel-01233855

HAL Id: tel-01233855

<https://theses.hal.science/tel-01233855>

Submitted on 25 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Électrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Paul GONDCHARTON

Thèse dirigée par **Marc VERDIER** et
codirigée par **Bruno IMBERT**

préparée au sein du **CEA-LETI – Laboratoire Surfaces et Interfaces SSURF**
dans l'**École Doctorale Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique, Environnement, Procédés et Production**

Intégration du collage direct : Couches minces métalliques et évolutions morphologiques

Thèse soutenue publiquement le **27 Octobre 2015**,
devant le jury composé de :

Dr. Etienne BARTHEL

Directeur de Recherche au CNRS – ESPCI, Président et Rapporteur

Prof. Thomas PARDOEN

Professeur à l'Université catholique de Louvain, Rapporteur

Dr. Marc VERDIER

Directeur de Recherche au CNRS – SIMaP, Directeur de thèse

Dr. Bruno IMBERT

Ingénieur-Chercheur au CEA-LETI, Co-encadrant de thèse

Dr. Rose-Marie SAUVAGE

Responsable scientifique DGA, Invitée

Dr. Ionut RADU

Responsable R&D à SOITEC SA, Invité



*Que chacun raisonne en son âme et
conscience, qu'il se fasse une idée fondée
sur ses propres lectures et non d'après les
racontars des autres.*

Albert EINSTEIN

Remerciements

Et voilà... Le point final vient d'être posé! Le moment tant attendu de la rédaction des remerciements va enfin pouvoir commencer! Ceci clôture trois années d'une expérience professionnelle et humaine hors du commun... au cours de laquelle énormément de personnes m'ont aidé! Je souhaite aujourd'hui sincèrement les remercier.

Cette thèse s'est déroulée au sein du CEA/DRT/LETI/DTSI/SSURF/LSJ. Derrière tous ces acronymes, je souhaite remercier tout particulièrement Chrystel DEGUET, Véronique CARRON et Sylvain MAÎTREJEAN pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire Jour du service des Surfaces et Interfaces au sein du Département des Technologies Silicium. Un grand merci également à la Direction Générale de l'Armement (DGA) m'ayant professionnellement financé durant ces trois années. Ces études n'auraient jamais été possibles sans le soutien financier du projet CONNECT3D initié par la Direction Générale des Entreprises (DGE) du ministère de l'économie et des finances et l'entreprise SOITEC^{SA}.

Je remercie Thomas PARDOEN et Étienne BARTHEL pour avoir lu et étudié avec attention mes travaux en qualité de rapporteurs. Un grand merci également à Rose-Marie SAUVAGE et Ionut RADU d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Ces travaux de thèse ont été dirigés par Marc VERDIER qui a toujours su me pousser plus loin dans mes études. Son regard critique sur les résultats, ses conseils de lecture et sa super pédagogie à m'expliquer les phénomènes microstructuraux m'ont énormément appris au cours de ces années.

Toute ma gratitude va naturellement à mon encadrant Bruno IMBERT. Je serais bien tenté de dire qu'il m'a aidé et encadré au quotidien mais ce ne serait pas rendre compte de son réel rôle dans cette aventure. Au delà de toutes les connaissances scientifiques et techniques qu'il m'a transmis, il m'a fait confiance et toujours soutenu dans les différentes épreuves. Là où je voyais des obstacles, il voyait des challenges et a toujours su me motiver afin de les relever! Merci également pour tout le reste comprenant (dans le désordre) : les séances de courses à pied, les petits *afterworks*, la fondation de la H1 team, l'installation de Skype entrepriseTM sur mon poste, les conseils en matière de matériel informatique, mon initiation tardive aux « graines » de milieu de matinée, ... et la liste est bien loin d'être exhaustive ©!

J'en profite également pour remercier Lamine BENAÏSSA en qualité d'encadrant de l'« ombre ». Merci infiniment d'avoir transformé ma façon de travailler et de m'avoir appris à sortir des « sentiers balisés » du développement technologique. Accessoirement, je le remercie de m'avoir inculqué milles et une façon de présenter les résultats en partant de la formulation (écrite ou orale, en français ou en anglais) jusqu'à l'alignement des cadres sur PowerpointTM... Même lorsque je serais parti, il restera très longtemps un mentor et un exemple dans de nombreux domaines.

Le travail en salle blanche est la clé de toute étude sur le collage! Je tiens donc à remercier

l'ensemble des équipes de la plateforme silicium du CEA-LETI pour leur aide dans la réalisation de mes échantillons. Plus particulièrement du côté SSURF, un grand merci à Floche, Momo, Brigitte, Laurent, Jérémy, Clauclau, Cédric, Jéjette, Greg, Vincent, Loïc, Thierry, Daniel, Seb, Anne-Lise et Papayou. Beaucoup de surnoms... mais je suis certain qu'ils se reconnaîtront ! Merci pour tous les coups de main en salle blanche, les formations, les astuces et la bonne humeur contagieuse ! Merci également « hors-salle » à Véronique BOURDON, notre super secrétaire, pour son aide précieuse. Du côté SDEP, je tiens à remercier tout particulièrement Magali TESSAIRE, Chiara SABBIONE, Leïla FELLOUH et Ewen HENAFF pour leur aide sur les développements de procédés de pulvérisation ainsi que Sylvie FAVIER pour son aide sur les équipements de DRX et XRR.

Comme vous allez le constater à la lecture de ce manuscrit, de nombreux moyens de caractérisation ont été mis en œuvre. Ceci a été possible grâce au niveau d'excellence des experts de la caractérisation de la plateforme PFNC. Je souhaite remercier tout particulièrement la fabuleuse équipe MET composée de Vincent DELAYE, Dominique LAFOND, Anne-Marie PAPON et Cyril GUEDJ. Un grand merci également à Patrice GERGAUD pour ses études de DRX *in-situ* sur les oxydes de tungstène. Merci également à Névine ROCHAT, Christophe LICITRA et Jean-Paul BARNES pour leur super travail respectivement en spectroscopie IR, ellipsométrie et SIMS. En matière d'usinage FIB et observation SEM, je tiens à souligner les réalisations exceptionnelles de Guillaume AUDOIT, Jean-Marc FABBRI et Hugo DANSAS. Merci à Fabienne ALLAIN et Jacques CLUZEL pour leur conseils en matière de caractérisation électrique. L'expertise de Denis MARIOLLE et Nicolas CHEVALIER a permis la mise en place de caractérisations AFM poussées. Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement la « maman » du laboratoire, Anne-Marie CHARVET, notre experte caractérisation qui est partie à la retraite à mi-parcours de mon travail de thèse. Merci pour la super formation Sonoscan, les préparations d'échantillon de l'extrême, les après-midi MEB et AFM, et pour toutes les superbes figures que vous retrouverez tout au long de ces pages...

Les experts et pilotes *engineering* ont également toujours été présents pour me conseiller de la conception des manip jusqu'à l'exploitation des résultats. Je souhaite tout particulièrement remercier pour le côté collage, Hubert MORICEAU et Frank FOURNEL ; pour le côté dépôt Anne ROULE et Guillaume RODRIGUEZ et pour le côté propriété intellectuelle Corinne VEDEL. Ils m'ont tous énormément appris dans leur domaine respectif avec toujours beaucoup de patience et d'intérêt pour mes travaux ! Merci à tous !

Le laboratoire SSURF c'est également une équipe fabuleuse de thésards, post-docs et stagiaires que j'ai été amené à croiser et connaître durant ces trois années. Je voudrais tous les remercier pour tous ces moments partagés autour d'un café, d'un tableau blanc, d'une vidéo youtube de chaton/*racoon* ou d'une bière. Je vais tenter de les citer sans oublier personne : Raphaël, Xavier, Marwan, Gaëtan (corsica), Aurélien, Joris, Mickaël, Marie, Claire F., Pablo, Toshi, Rafaël, Fernando et Victor. Certains sont partis du labo avant moi et sont des amis géniaux : Floriane (ma « maman » du collage), Caroline R., Emilie, Angélique, Axel (compagnon d'Ardéchoise et mentor L^AT_EX), Caroline V., Michel, Ben, Chloé et Del. Je souligne également la bonne humeur, la bonne descente, le super garde-manger et la surmotivation du club des « clinques »... Marianne et Flavia chaperonnées par Floche ! Le laboratoire LSA n'est pas en reste ! Merci à Julie, Lyvia, Sebou G., Seb M., Judou (ma denrée), Yannou (châtelain) et Jissou (ex-coach et enfin diamant du LSA !). Merci également à Sara, super stagiaire, pour les cinq mois pendant lesquels j'ai eu la chance de l'encadrer cette dernière année.

Il me reste encore quelques personnes à remercier... Deux autres membres honoraires de la H1 team : Claire A. et Yann « Bogu » ! Merci à tous les deux pour les supers discussions et moments partagés à midi

malgré la distance immense séparant le labo de H1 ! Merci Claire pour les gâteaux basques (ça fait un petit moment d'ailleurs. . .), la technique de la piécette (*patented*), les histoires de ton chat et l'immense variété de tes manteaux ☺. Yann merci pour avoir su garder ma roue dans le *trip* Grenoble-Berne ! Merci pour toutes les autres sorties de vélo, ski, ta passion pour AppleTM et bientôt le marathon de Lyon.

Il reste un dernier membre de la H1 team dont je n'ai pas encore parlé. Une personne qui a sans nul doute le plus grand mérite dans cette longue aventure de trois ans : Mlle Élodie BECHE. Elle est parvenue à me supporter durant ces longues heures passées à travailler face à face dans le bureau 423. Blague à part, un immense merci pour TOUT ! Tu es et resteras *My Best Co-Bureau Forever and Ever* en termes anglophones ☺. Je vais tenter de lister deux ou trois points sur lequel je voudrais tout particulièrement te remercier : tes cheveux « bizarres », tes sachets de thé à la poire qui parfument le bureau, ton bureau en fouillis avec ton tas de publis informes, ta crème pour les mains, tes sautes d'humeur sur Eyalit, ton expression quand je te raconte n'importe quoi, tes longs appels au 111 . . . (Oups ça fait un peu plus que trois points) Merci également pour les super vacances post-conférence passées au Mexique et aux US !

Autre compagnon de ces trips internationaux, je souhaite remercier Damien MASSY dit guide Massy. Je t'ai rencontré en début de thèse alors que je commençais tout juste l'endurance et tu m'as poussé toujours plus loin dans ces sports merveilleux de montagne ! Je citerai la course à pied, le trail, le cyclisme, le VTT, la natation, le ski de fond, . . . et le triathlon. La Garmin a de meilleurs souvenirs que moi ☺ ! Merci pour les lectures du Routard à Uxmal, l'attente interminable en plein soleil pendant le choix de ta bouteille de tequila, le montage du camp dans les auberges de jeunesse, la séance de *shopping* sur la 5th avenue, . . .

Je souhaite également remercier mes collègues de promo, « les vieux gars », pour tous ces moments géniaux passés ensemble. Je citerai naturellement Charlène Romain « Bouv-Iron » mon ancien coloc et guitariste, Jérôme « Grosombe » fidèle gibbon qui a toujours su être là, Renaud l'analyste MINOS frisé, Logi mon coloc actuel, François aujourd'hui au pays de la poutine et Aurélius maître de la Touraine ! Pour tous ceux encore actuellement au labo, bon courage pour la fin de thèse ! Je crois en vous... Le moteur-roue est en vous ! J'en profite également pour remercier les anciens membres de mes groupes musicaux clermontois qui m'ont soutenu durant mon expérience grenobloise : Rhum, Mel et Cléo. Je souhaite également remercier Céline, ancienne collègue de promo et coloc, pour son soutien exceptionnel ces derniers mois durant ma rédaction.

Merci à ma famille pour leur écoute. Tout particulièrement merci à ma sœur Lucie pour la correction des fautes d'orthographe tout au long des pages de ce long manuscrit.

Table des matières

1	Contexte et pré-requis de l'étude	3
1.1	De l'approche planaire à la 3D	4
1.1.1	Limitations et solution d'intégration	4
1.1.2	Autres domaines applicatifs concernés	7
1.2	Du métal massif à la couche mince	9
1.2.1	Méthodes d'élaboration	9
1.2.2	Propriétés particulières des couches minces	12
1.3	De la brasure au collage moléculaire	15
1.3.1	Collage par diffusion	15
1.3.2	Utilisation de composés eutectiques	16
1.3.3	Collage direct de couches minces métalliques	17
1.4	Évaluation de la tenue mécanique	20
1.4.1	Fractographie et terminologie	20
1.4.2	Différentes techniques de caractérisation de la tenue mécanique	21
1.4.3	Précautions et interprétation des résultats	23
1.5	Positionnement de la thèse	24
	Bibliographie	27
2	Configuration initiale à température et atmosphère ambiante – Étude de l'adhésion des couches minces métalliques	35
2.1	État de l'art de l'adhésion métal-métal	36
2.1.1	Motivations de l'étude	36
2.1.2	Techniques de mesures de l'adhésion	37
2.2	Fabrication et caractérisation des structures d'étude	39
2.2.1	Réalisation des empilements	39
2.2.2	Propriétés surfaciques avant la mise en contact	40
2.2.3	Caractérisations du travail d'adhésion	41
2.3	Évaluation de la qualité des assemblages	44
2.3.1	Défectuosité des structures assemblées	44
2.3.2	Mesure des propriétés d'adhésion des différentes couches métalliques	44
2.3.3	Adhésion et type de liaisons mis en jeu	47
2.4	Étude morphologique des couches collées à RT	50
2.5	Conclusion	53
	Bibliographie	55

3	Fermeture de l'interface de collage par oxydation métallique – Application au collage Cu-Cu	61
3.1	Mécanisme préétabli de renforcement à basse température	62
3.2	Fabrication des empilements d'étude	64
3.3	Contrôle de la cinétique de renforcement	67
3.3.1	Impact de l'atmosphère de collage	67
3.3.2	Impact de la physico-chimie de dépôt	71
3.3.3	Impact de la cristallinité des dépôts	78
3.3.4	Impact de la taille de grains	82
3.4	Modélisation du phénomène	85
3.4.1	Théorie cinétique et loi d'Arrhenius	86
3.4.2	Application au phénomène de renforcement	88
3.4.3	Discussion sur la diffusion et l'oxydation	90
3.5	Conclusions	91
	Bibliographie	93
4	Phénomènes diffusifs et évolutions morphologiques des couches minces métalliques collées	99
4.1	Mécanismes préétablis d'évolution microstructurale dans les couches fines métalliques collées	100
4.1.1	Cas des assemblages Cu-Cu avec activation CMP	100
4.1.2	Cas des assemblages Cu-Cu par thermo-compression	106
4.1.3	Généralisation des mécanismes à d'autres métaux	109
4.2	Fabrication des empilements d'étude	110
4.2.1	Structures dédiées à l'évolution de l'oxyde au niveau de l'interface de collage	110
4.2.2	Structures en configuration encapsulée avec interface de collage déportée	111
4.2.3	Structures dédiées à l'étude de l'effet du chargement extérieur	113
4.2.4	Couches encapsulées en configuration de mono-substrat	115
4.2.5	Protocole de caractérisation des évolutions morphologiques des couches	115
4.3	Gestion de l'oxyde métallique piégé	118
4.4	Contributions possibles aux phénomènes de voiding	122
4.4.1	Les hypothèses de travail	123
4.4.2	Comportements des couches de Cu en environnement de collage	124
4.4.3	Effet d'un chargement mécanique extérieur	136
4.4.4	Influence du substrat sur le phénomène de <i>voiding</i> en environnement encapsulé	142
4.5	Conclusions	144
	Bibliographie	147
5	Mise au point d'un procédé de collage de couches métalliques réfractaires – Cas du collage W-W	155
5.1	Synthèse bibliographique relative aux couches minces de W	156
5.1.1	Intérêt du W dans les interconnexions électriques	157
5.1.2	Les différentes approches de collage direct W-W	159
5.1.3	Contrôle microstructural des couches minces de W	161
5.1.4	Une grande variété d'oxydes de tungstène	163
5.2	Fabrication des empilements d'étude	165
5.2.1	Structures dédiées à la caractérisation en surface libre	166

5.2.2	Structures dédiées à l'étude du comportement en collage	166
5.2.3	Caractérisation des structures	168
5.3	Scellement de l'interface de collage par changement de phase	171
5.3.1	Impact de la pression d'Ar sur la phase de W déposée	171
5.3.2	Comportement des différentes phases de W en environnement de collage	176
5.4	Contrôle de la stœchiométrie d'oxyde WO_x surfacique	177
5.4.1	Impact du ratio des débits de gaz incorporés dans le plasma de dépôt sur la phase de WO_x déposée	177
5.4.2	Comportement des différentes phases de WO_x en environnement de collage . .	185
5.4.3	Proposition d'un mécanisme de scellement de l'interface de collage	191
5.4.4	Caractérisation de la conduction verticale des empilements	196
5.5	Conclusions	197
	Bibliographie	199

Table des figures

1.1	(a) Evolution du nombre de transistors dans les processeurs Intel® suivant l'évolution proposée par la seconde loi de Moore [3] (b) Coupe MEB du réseau BEOl d'un processeur CMOS IBM® de la génération 90 nm [4, chap 1]	5
1.2	Représentation schématique (a) De deux lignes conductrices constitutives du réseau d'interconnexion BEOl (b) De la diminution de la longueur des interconnexions par utilisation de l'intégration 3D	6
1.3	Exemple d'encapsulation de MEMS par utilisation du procédé de collage de couches minces métalliques [17, 18]	8
1.4	Exemples de réalisation d'hétérostructures par utilisation du procédé de collage de couches minces métalliques [19, 20]	8
1.5	(a) Représentation schématique des différents mécanismes de germination lors de l'élaboration d'une couche mince sur un substrat [23] (b) Cliché MET en vue plane d'un dépôt d'Al variant en épaisseur montrant une différence de continuité dans la couche déposée [25]	9
1.6	Représentation schématique de l'architecture de bâtis de dépôts [23]	11
1.7	Evolution des contraintes liées aux déformations élastiques dans les couches minces métalliques selon la température de dépôt [38]	13
1.8	Représentation schématique des mécanismes de croissance de couches minces [29, 44]	14
1.9	Représentation schématique des morphologies des pièces métalliques assemblées par la technique de collage par diffusion en cours de procédé [52]	16
1.10	Représentation schématique (a) Du procédé SAB développé initialement par Suga <i>et al.</i> à l'échelle atomique [66] (b) Du procédé de collage sous UHV utilisé par Shimatsu <i>et al.</i> [69]	18
1.11	Représentation schématique de différents types de sollicitation d'une interface [99]	21
1.12	Représentation schématique de l'évolution de l'énergie de fracture G_c en fonction de l'angle de mixité ψ [105]	21
1.13	Représentation schématique de deux montages de permettant d'évaluer la tenue mécanique des assemblages (a) En traction uniaxiale (b) En cisaillement [106]	22
1.14	Représentation schématique des dispositifs d'évaluation de la tenue mécanique (a) Par la technique de flexion quatre points [107] (b) Par la technique DCB [108]	23
2.1	Section MET de couches de Cu collées selon différentes techniques sous UHV [10, 12]	37
2.2	Travail d'adhérence de surfaces de Cu-Cu évaluée par le mode <i>pull-off</i> d'un AFM sous différentes atmosphères dans la gamme de température de RT à 300°C [20]	38
2.3	Scans AFM de taille 1 x 1 μm^2 des surfaces mises en contact dans ce chapitre	41
2.4	Clichés IR de la propagation du front de collage dans le cas d'un collage hydrophile Si-Si sur substrats de 200 mm de diamètre	43

2.5	Cliché IR et représentation schématique de la mesure de travail d'adhésion Γ_a par un arrêt du front de collage sur lame	44
2.6	Scans SAM des structures collées mettant en jeu différentes couches métalliques	45
2.7	Clichés IR de l'arrêt sur lame réalisé sur la structure 2-1	46
2.8	Section MET en mode haute résolution des structures 2-1, 2-2 et 2-4 collées à RT sous atmosphère ambiante	51
2.9	Clichés STEM-HAADF et <i>mapping</i> EDX des structures 2-2 et 2-4 collées à RT et sous atmosphère ambiante	52
3.1	Représentation schématique du mécanisme de renforcement de la tenue mécanique du collage Cu-Cu par oxydation métallique [1]	63
3.2	(a) Profils de densité électronique obtenu par XRR sur des structures Cu-Cu collées après activation CMP sur échantillons stockés 4 heures et 15 jours après collage à RT (b) Coupe MET de l'interface de collage d'une structure Cu-Cu collée après activation CMP et stockée plusieurs semaines à RT [1]	63
3.3	Représentation schématique des empilements utilisés dans ce chapitre	64
3.4	Scans AFM sur une surface de 20 x 20 μm^2 des surfaces de Cu	65
3.5	Scans SAM des structures collées sous différentes atmosphères	68
3.6	Évolution de l'énergie de fracture de la structure 3-1 collée sous différentes atmosphères	68
3.7	Représentation schématique des mouvements ioniques se déroulant lors de l'oxydation métallique selon Cabrera et Mott [23]	70
3.8	Caractérisation des structures 3-1 et 3-2 avant collage	73
3.9	Profil ToF-SIMS des couches de Cu après CMP et nettoyage (a) de la structure 3-1 obtenue par la technique ECD (b) de la structure 3-2 obtenue par la technique PVD	74
3.10	Scan de taille 40 x 40 μm^2 de la surface de la structure 3-1 en détection ToF-SIMS des éléments (a) Cl et (b) Cu	74
3.11	Évolution de l'énergie de fracture des structures 3-1 et 3-2 mettant en jeu des couches de Cu déposées par la technique ECD et PVD	75
3.12	Scans AFM sur une surface de 20 x 20 μm^2 des surfaces de Cu (a) Après un premier polissage avec enlèvement de matière (b) Après le procédé d'immersion plasma à une dose A' (c) Après un second polissage avec enlèvement de matière limité	76
3.13	Spectre SIMS de la couche de Cu (a) de référence non exposée à l'immersion plasma (b) implantée à une dose A'	77
3.14	Évolution de l'énergie de fracture en fonction de la durée de stockage à RT pour différentes variantes ayant ou n'ayant pas subi d'immersion plasma	78
3.15	Spectres DRX en configuration $\theta/2\theta$ réalisés en incidente rasante $\Omega = 1^\circ$ des structures 3-1, 3-2, 3-3 et 3-4 comparées dans cette partie	80
3.16	Figure de pôle mesurées par DRX sur la surface de Cu de la structure 3-3 sur le pic de diffraction caractéristique de l'orientation (220)	80
3.17	Évolution de l'énergie de fracture selon la durée de stockage à l'ambiante (a) des structures 3-2 et 3-3 (b) et des structures 3-1, 3-3 et 3-4	81
3.18	Scans AFM sur une surface de 20 x 20 μm^2 des surfaces de Cu des structures 3-5 et 3-6 (a) (b) Après recuit Cu (c) (d) Après polissage	82
3.19	Spectres DRX en configuration $\theta/2\theta$ réalisés en incidente rasante $\Omega = 1^\circ$ des structures 3-1, 3-5 et 3-6	83
3.20	Représentation schématique du procédé global d'obtention des structures 3-5 et 3-6	84

3.21	Évolution de l'énergie de fracture des structures 3-5 et 3-6 (a) Selon la température de recuit post-collage de 30 minutes (b) Selon la durée de recuit post-collage à 75°C . . .	84
3.22	Représentation schématique du diagramme d'énergie potentielle à proximité de l'interface métal-oxyde et de l'action du champ électrostatique [27]	87
3.23	Courbes d'Arrhenius des structures 3-1 et 3-2 permettant l'extraction des énergies d'activation du système	90
4.1	(a) Profils de densité électronique obtenus par XRR sur des structures Cu-Cu collées après activation CMP sur échantillons recuits <i>in-situ</i> entre RT et 225°C [4] (b) Coupe MET de l'interface de collage d'une structure Cu-Cu collée après activation CMP et recuite 30 min à 200°C après collage [5]	101
4.2	Sections STEM à champ sombre de structures Cu-Cu collées après une activation CMP recuites post-collage pendant trente minutes [16]	102
4.3	Représentation schématique d'une structure de <i>daisy-chains</i> utilisée dans la caractérisation électrique du collage Cu-Cu [18]	103
4.4	Évolution de l'énergie de fracture d'une structure Cu-Cu collée après activation CMP en fonction de la température de recuit isochrone de deux heures [7, chap 3]	103
4.5	Sections MEB de défauts dans les couches de Cu collées après une activation CMP et recuites post-collage à 400°C [7]	105
4.6	Section MEB de défauts dans les couches de Cu collées par TC [51]	107
4.7	Coupe MEB de couches de Cu assemblées par un procédé de TC sous une pression uniaxiale de 0,5 MPa à 400°C pendant 30 min [55]	108
4.8	Coupes MET de collage de couches métalliques après activation CMP (a) Ti-Ti (b) W-W [7]	109
4.9	Représentation schématique des empilements de couches constituant (a) la structure 4-1 (b) la structure 4-3 (c) la structure 4-4	112
4.10	Caractérisation de la topologie des surfaces avant collage par AFM	114
4.11	Représentation schématique des empilements de couches constituant (a) la structure 4-5 (b) la structure 4-6	115
4.12	Clichés SEM de divers usinages ioniques réalisés sur des structures collées	118
4.13	Représentation schématique du principe de la tomographie FIB.	118
4.14	Coupes MET en champ clair des structures 4-1 [74] et 4-2 après un recuit post-collage de 2 h à 100°C	119
4.15	(a) Cliché STEM-HAADF de la structure 4-2 recuite post-collage durant 2 h à 100°C (b) <i>Mapping</i> EDX de la structure 4-2 recuite post-collage durant 2 h à 100°C (c) Profil EDX transverse à un nodule présent dans les couches de Cu collées de la structure 4-2	121
4.16	Scans SAM des trois structures 4-1, 4-3 et 4-4 après collage des surfaces à RT	124
4.17	Coupes MEB X-Y et projections X-Z obtenues par la technique de tomographie FIB avant l'application de budgets thermiques post-collage	125
4.18	Coupes MEB X-Y et projections X-Z obtenues par la technique de tomographie FIB après l'application d'un recuit de deux heures à 400 °C	128
4.19	Évolution de la contrainte bi-axiale <i>in-situ</i> en fonction de la température de recuit post-collage de la structure 4-1 [7, chap 3]	131
4.20	Évolution de la contrainte bi-axiale durant la phase de chauffage mesurée <i>in-situ</i> par DRX [7, chap 3]. La phase de déformation thermo-élastique déduite du modèle de Timoshenko est superposée aux valeurs expérimentales	131

4.21	Représentation schématique du mécanisme de fluage proposé comme origine du phénomène de <i>voiding</i> dans les couches de collage des structures 4-1, 4-3 et 4-4	132
4.22	Évolution de l'énergie de fracture des structures 4-1, 4-3 et 4-4 en fonction de la température de recuit post-collage pour des durées fixées de 2 heures	134
4.23	Évolution de l'énergie de fracture des structures 3-5 et 3-6 en fonction de la température de recuit post-collage pour des durées fixées de 30 minutes	135
4.24	Observation MEB des surfaces de Cu après ouverture des poutres recuites trente minutes à 400°C à l'interface TiN/Cu (a) de la structure 3-5 (b) de la structure 3-6	136
4.25	Coupes MEB après assemblage (a) par TC de la structure 4-5 (b) par TC de la structure 4-6 (c) après un recuit post-collage de deux heures à 400°C de la structure 4-1	137
4.26	Coupes MEB à fort grandissement d'un void présent dans la structure 4-5 comportant une phase d'oxyde de cuivre au contraste plus sombre en bord de défaut	138
4.27	Représentation schématique du mécanisme de fluage adapté pour le cas des couches de Cu assemblées par TC	140
4.28	Coupe MEB de la structure 4-7 après scellement par TC	141
4.29	Coupes MEB des structures 4-8 et 4-9 après application d'un recuit à 400°C pendant des durées de deux et cinquante heures	143
5.1	Coupe MET de l'empilement de deux transistors MOS de longueur de grille 50 nm selon la technologie COOLCUBE TM [20]	158
5.2	Différentes approches d'intégration 3D au niveau transistor selon [11, 19]	159
5.3	Coupes MET de couches de W déposées par la technique CVD, collées après une activation CMP et recuites à différentes températures [24, chap 3]	160
5.4	Scans SAM (a) collage W-W [25] (b) collage hydrophile SiO ₂ -SiO ₂ natifs [26]	161
5.5	(a) Superposition du diagramme de Thornton et des contraintes résiduelles [30] (b) Évolution de la contrainte résiduelle des couches de W et spectres DRX θ - 2θ associés [31]	163
5.6	Représentation schématique de la structure d'une phase de WO ₃ durant le changement de phase m-WO ₃ \rightarrow t-WO ₃ à 200°C [38]	164
5.7	Spectres DRX θ - 2θ de différentes phases de WO _x déposées à RT sous différentes pressions partielles de O ₂ puis recuites une heure à 700°C sous Ar [42]	165
5.8	Représentation schématique des empilements dédiés au procédé de collage direct de couches minces métalliques réfractaires	168
5.9	Spectre XRR obtenu sur une couche de 10 nm de W PVD déposée sous P_{Ar} de 2 mTorr	169
5.10	Spectres DRX θ - 2θ des couches de W de la structure 5-2 obtenues pour diverses pressions d'Ar utilisées durant le dépôt par la technique PVD	172
5.11	Mesures de contrainte résiduelle de couches par la technique de mesure du rayon de courbure du substrat en fonction de la pression d'Ar	173
5.12	Mesure d'épaisseurs et de densités des quatre variantes de couches de W déposées selon différentes pression d'Ar	173
5.13	Profils ToF-SIMS des couches de W de la structure 5-2 obtenues sous deux différentes pressions d'Ar par la technique PVD	174
5.14	Scans AFM et valeurs statistiques des topologies de surfaces de couches de W déposées par la technique PVD sous différentes pressions d'Ar	175
5.15	Profils ToF-SIMS des couches de WO _x de la structure 5-4 obtenues sous différents ratios de débits r_d par la technique <i>reactive-PVD</i>	179
5.16	Mesure d'épaisseurs et de densités des trois variantes de couches de WO _x déposées selon différents ratios r_d	180

5.17	Spectres DRX θ - 2θ des couches de WO_x de la structure 5-3 obtenues à différents ratios de débits r_d par la technique de <i>reactive-PVD</i>	181
5.18	Scans AFM et valeurs statistiques des topologies de surfaces des couches de WO_x déposées par la technique <i>reactive-PVD</i> sous différents ratios de débits de gaz r_d . . .	181
5.19	Lois d'indice réels n et complexes k des couches de WO_x de la structure 5-4 déposées à différents ratios de débits de gaz r_d et recuites à différentes températures post-dépôt .	183
5.20	Spectres IR-ATR obtenues sur les couches de WO_x de la structure 5-3 déposées selon les différents ratios de débits r_d de 15 et 25%	183
5.21	(a) Profils ToF-SIMS des éléments WO^{2-} et $^{18}\text{O}^-$ de couches de WO_x déposées sous un ratio de débit r_d de 15 % à RT et post-recuit de deux heures à 500°C (b) Évolution selon la température de recuit post-dépôt de la stœchiométrie de la couche de WO_x déposée sous un ratio de débit r_d de 15 %	184
5.22	Spectres DRX θ - 2θ mesurés <i>in-situ</i> en température de couches de WO_x de la structure 5-4 obtenues sous différents ratios de débits r_d	186
5.23	Évolution de l'énergie de fracture de la structure 5-6 contenant des couches de WO_x déposées sous différents ratios de débits r_d par la technique de <i>reactive-PVD</i>	187
5.24	Coupe MET de la structure 5-6 comprenant des couches de WO_x déposées selon un ratio de débits r_d de 15 %	188
5.25	Cliché en mode imagerie STEM à faible grossissement du report de couche mince de Si monocristalline de la structure 5-7 comprenant des couches de WO_x	189
5.26	Coupes MET en mode imagerie haute résolution de la structure 5-7 comprenant des couches de WO_x déposées selon un ratio de débits r_d de 15 % et clichés FFT associés .	190
5.27	(a) Coupes MET en mode imagerie haute résolution de la structure 5-8 comprenant des couches de WO_x déposées selon un ratio de débits r_d de 15%. Le collage a été recuit deux heures à 500°C sous atmosphère inerte (b) Cliché à fort grossissement de la même structure et cliché FFT associé	191
5.28	Diagramme d'Ellingham des couples W/WO_3 et Si/SiO_2 présents dans la structure 5-8	194
5.29	Représentation schématique des mécanismes proposés dans le scellement d'interface de collage mettant en jeu des couches de W et WO_x	195
5.30	Représentation schématique des procédés d'obtention des structures de tests dédiées aux caractérisations électriques verticales	196

Liste des tableaux

2.1	Tableau récapitulatif des structures étudiées dans le chapitre 2	40
2.2	Constantes fixées dans l'équation 2.1 permettant d'extraire le travail d'adhésion Γ_a à partir de la vitesse du front de collage U issues de [36]	42
2.3	Valeurs de vitesse du front de collage, travaux d'adhésion et de travaux de séparation pour les structures 2-1 à 2-6 étudiées dans ce chapitre	46
2.4	Données morphologiques et thermodynamiques issues de la littérature	47
3.1	Valeurs statistiques de taille de grain moyenne, rugosité RMS et rugosité PV issues de l'analyse des scans AFM de la figure 3.4 extraites à l'aide du logiciel Gwyddion	65
3.2	Tableau récapitulatif des structures étudiées dans le chapitre 3	66
3.3	Épaisseurs d'oxyde équivalentes mesurées par ellipsométrie après ouverture complète des poutres par le test DCB de structures collées sous différentes atmosphères	69
3.4	Épaisseurs d'oxyde équivalentes mesurées par ellipsométrie après ouverture des poutres dédiées au test DCB de structures collées mettant en œuvre des couches de Cu déposées par PVD	75
3.5	Ratios d'intensité des pics DRX caractéristiques du Cu dans la gamme angulaire $\theta/2\theta$ de 40 à 80° pour les quatre structures étudiées dans cette partie et la référence issue de la diffraction des poudres	79
3.6	Tableau récapitulatif des écarts modèle-expérience Δ extraits des régressions logarithmique-inverse et parabolique ajustées aux évolutions d'énergie de fracture G_c des structures 3-1 et 3-2	89
3.7	Tableau récapitulatif des durées nécessaires t_m pour atteindre l'énergie de fracture G_c de 2,5 J.m ⁻² extraites par mesures directes ou extrapolation et les coefficients de diffusion $D(T)$ déduits pour chacune des structures 3-1 et 3-2 à chacune des températures considérées	90
4.1	Tableau récapitulatif des structures étudiées dans le chapitre 4	116
4.2	Tableau récapitulatif des caractéristiques de <i>voids</i> mesurées sur les projections X-Z des tomographies FIB de la structures 4-1 après un vieillissement de plusieurs jours à RT .	126
4.3	Tableau récapitulatif des caractéristiques de <i>voids</i> mesurées sur les coupes MEB et tomographies FIB des structures 4-1, 4-3 et 4-4 recuites deux heures à 400°C	129
4.4	Valeurs statistiques des caractéristiques des <i>voids</i> issues du traitement d'image des clichés MEB de la figure 4.24	136
4.5	Volume de <i>voids</i> évalués sur les sections MEB de 40 μm de largeur des structure 4-5, 4-6 et 4-1	139
5.1	Propriétés morphologiques et électriques des deux phases de W pouvant être obtenues par la technique PVD	162

5.2	Tableau récapitulatif des structures dédiées à la caractérisation des couches de W et WO _x en configuration de surface libre	167
5.3	Tableau récapitulatif des structures collées contenant des couches de W et WO _x obtenues par la technique PVD	167
5.4	Valeurs de résistivité des couches de W déposées par la technique PVD sous différentes pressions d'Ar	175
5.5	Clichés IR et scans SAM de la structure 5-5 comportant des couches de W déposées sous des pressions d'Ar de 2 et 30 mTorr	176
5.6	Pourcentages atomiques de W et de O présents dans les couches de WO _x de la structure 5-4 déposées sous différents ratios de débits r_d	178
5.7	Valeurs de résistivité des couches de WO _x déposées par la technique <i>reactive-PVD</i> sous différents ratios de débits de gaz r_d	180
5.8	Épaisseurs « fittées » de WO _x et de SiO ₂ enterrées extraites à partir des lois d'indices n et k obtenues en fonction de la température de recuit par la technique d'ellipsométrie .	182
5.9	Clichés IR et scans SAM de la structure 5-6 comportant des couches de WO _x déposées sous différents ratios de débits r_d par la technique <i>reactive-PVD</i>	187
5.10	Données thermodynamique des différents matériaux considérées dans notre étude thermodynamique de la structure 5-8 [66]	193

Glossaire

AFM – *Atomic Force Microscopy* – Microscope à force atomique
ATR – *Attenuated Total Reflection* – Reflection totale atténuée
BEOL – *Back End of Line* – Réseau d'interconnexions électrique
CMP – *Chemical Mechanical Polishing* – Polissage mécano-chimique
DCB – *Double Cantilever Beam* – Technique du double-levier
DRX – *X-Ray Diffraction* – Diffraction des Rayons X
ECD – *Electro Chemical Deposition* – Dépôt électrochimique
EDX – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* – Analyse dispersive en énergie
EM – *Electro Migration* – Electromigration
EMFP – *Electronic Mean Free Path* – Libre parcours moyen électronique
FFT – *Fast Fourier Transform* – Transformée de Fourier
ICDD – *International Center Diffraction Data* – Référence de diffraction des poudres
IR – *InfraRed* – Infrarouge
LEED – *Low-Energy Electron Diffraction* – Diffraction d'électrons lents
MEB – *Secondary Electron Microscopy* – Microscopie électronique à balayage
MEMS – *Micro Electrical Mechanical Systems* – Microsystème électromécanique
MET – *Transmission Electron Microscopy* – Microscopie électronique en transmission
MOCVD – *Metallo Organic Chemical Vapor Deposition* – Dépôt chimique en phase avec précurseur métallo-organique
MOS – *Metal Oxide Semiconductor* – Métal Oxyde Semiconducteur
NRA – *Nuclear Reaction Analysis* – Analyse par réaction nucléaire
PV – *Peak to Valley* – Amplitude maximale
PVD – *Physical Vapor Deposition* – Dépôt physique en phase vapeur
RBS – *Rutherford Backscattering Spectrometry* – Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford
RMS – *Root Mean Square* – Moyenne quadratique
RT – *Room temperature* – Température ambiante
SAM – *Scanning Acoustic Microscopy* – Microscopie acoustique à balayage
SIV – *Stress Induced Voiding* – Défectuosité causée par la contrainte
SOI – *Silicon On Insulator* – Silicium sur Isolant
STEM-HAADF – *Scanning Transmission Electron Microscopy - High Angle Annular Dark Field* – Microscopie électronique en transmission en mode balayage en champ sombre et aux grands angles
TC – *Thermo Compression* – Thermocompression
TCO – *Transparent Conductive Oxide* – Oxyde transparent conducteur
ToF-SIMS – *Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectroscopy* – Spectrométrie de masse à ionisation secondaire en mode temps de vol
TTF – *Time To Failure* – Durée jusqu'à défaillance
sccm – Standard Cubic Centimeters per Minute – Unité de débit
UHV – *Ultra High Vacuum* – Ultravide
XPS – *X-Ray Photoelectron spectroscopy* – Spectrométrie photoélectronique X
XRR – *X-Ray Reflectivity* – Réflectivité des Rayons X

Une convention relative à la notation des interfaces sera utilisée tout au long du manuscrit. Les tirets « - » désignent des interfaces de collage et les barres obliques « / » désignent les interfaces de dépôts.

Introduction générale

Dans le contexte actuel du développement des nouvelles technologies, des questions relatives aux ressources utilisées se posent naturellement. Les matériaux possèdent des propriétés différentes qui peuvent être combinées pour créer de nouveaux composants électronique innovants. Nous pouvons citer notamment les métaux qui possèdent des propriétés conductrices tout particulièrement recherchée pour ce domaine. Les réserves associées à ces matériaux sont limitées et doivent donc être utilisées avec précaution. De plus, la pression économique créée par les marchés financiers contribue également à promouvoir la création des produits toujours plus fonctionnels pour un coût de fabrication maîtrisé. La miniaturisation des dimensions permet de tirer profit de certaines propriétés des matériaux à ces échelles, tout en respectant les pré-requis économiques et environnementaux relatifs à ce domaine d'activité en plein essor.

Plus spécifiquement, l'un des enjeux actuels de la microélectronique est l'intégration de plus de fonctionnalités dans un volume toujours plus compact. L'approche planaire classiquement utilisée jusqu'à présent atteint ses limites. Une solution à ce défi technologique est l'intégration 3D permettant d'empiler verticalement plusieurs circuits. Dans ce contexte, les problématiques d'assemblage et d'interconnexions électriques verticales deviennent naturellement cruciales.

De nombreuses techniques d'assemblage offrant une conductivité électrique et thermique existent. Historiquement, les techniques bien connues de brasure et de soudure ont conduit au développement d'assemblage basés sur un changement d'état solide-liquide utilisant la formation de composés eutectiques dans les couches minces. Cependant, les besoins de performances et de fiabilité de l'intégration ont rapidement rendu cette technique désuète dans les empilements de circuits à haute densité d'interconnexions.

Initialement et principalement utilisée dans la fabrication de substrats innovants, la technique du collage direct consiste à mettre en contact des surfaces suffisamment propres et lisses afin de créer une adhésion entre elles. Il est ainsi possible d'assembler des substrats sans apport de matière supplémentaire. Nous pouvons citer l'application de ce procédé la plus connue : le SOI (*Silicon On Insulator* en termes anglophones) permettant l'obtention d'une couche de silicium monocristalline isolée du substrat massif par une couche de diélectrique. Appliquée au cas des couches minces métalliques, de premiers développements ont montré la faisabilité du collage direct sur de nombreux métaux.

Cependant, l'environnement de collage consiste en un milieu bien particulier faisant évoluer le comportement des couches minces métalliques. Nous pouvons citer l'oxydation et la contamination éventuelle des surfaces avant collage, la présence d'espèces piégées par la mise en contact des surfaces, les propriétés thermo-mécaniques différentes entre les substrats et les couches encapsulées,... Dans ces travaux, nous nous proposons d'étudier l'impact du procédé de collage direct sur le comportement des couches minces métalliques.

Dans un premier chapitre, nous illustrerons le contexte dans lequel s'inscrit cette étude et les principales motivations technologiques associées à l'utilisation du procédé de collage. Nous distinguerons en particulier les limitations en termes de procédés que l'intégration impose. Un état de l'art des techniques d'assemblage sera ensuite développé avec une partie consacrée tout spécialement au collage direct des surfaces. La tenue mécanique des empilements étant un point particulièrement critique dans l'intégration de notre procédé, nous détaillerons le formalisme et le protocole associé à l'utilisation de la technique dite du « double levier ».

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de la configuration initiale de collage à température ambiante et sous atmosphère ambiante. Des couches métalliques de nature différentes seront mises en jeu et un protocole de caractérisation sera tout spécialement développé pour apprécier les propriétés adhésives de chacune d'entre elles. Nous chercherons en particulier à montrer l'impact de la présence d'oxyde métallique.

Le troisième chapitre étudiera le comportement des espèces piégées dans la configuration de collage Cu-Cu. Les réactions mises en jeu et les conséquences qu'elles peuvent avoir sur des grandeurs appréciables à l'échelle macroscopique telle que la tenue mécanique de l'assemblage seront détaillées.

Les évolutions morphologiques des oxydes métalliques piégés seront ensuite discutées dans les deux derniers chapitres. En effet, le quatrième chapitre sera orienté sur les phénomènes diffusifs associés au scellement d'interface Cu-Cu. L'utilisation de couches réfractaires dans le dernier chapitre nous poussera à développer de nouveaux procédés de collage afin de fournir des empilements fiables pour une future intégration. Une conclusion générale reprendra enfin l'ensemble des résultats développés tout au long de ce manuscrit.

1 | Contexte et pré-requis de l'étude

Sommaire

1.1	De l'approche planaire à la 3D	4
1.1.1	Limitations et solution d'intégration	4
1.1.2	Autres domaines applicatifs concernés	7
1.2	Du métal massif à la couche mince	9
1.2.1	Méthodes d'élaboration	9
1.2.2	Propriétés particulières des couches minces	12
1.3	De la brasure au collage moléculaire	15
1.3.1	Collage par diffusion	15
1.3.2	Utilisation de composés eutectiques	16
1.3.3	Collage direct de couches minces métalliques	17
1.4	Évaluation de la tenue mécanique	20
1.4.1	Fractographie et terminologie	20
1.4.2	Différentes techniques de caractérisation de la tenue mécanique	21
1.4.3	Précautions et interprétation des résultats	23
1.5	Positionnement de la thèse	24
	Bibliographie	27

Ce chapitre sera consacré à la présentation du contexte et des motivations principales de notre étude. Pour cela, nous présenterons dans un premier temps les défis technologiques motivant l'innovation dans le domaine de la microélectronique. S'adaptant aux besoins actuels des circuits intégrés, l'utilisation de couches minces métalliques est devenu courante dans ce domaine. Nous détaillerons ainsi différentes techniques d'élaboration ainsi que les principales propriétés associées à ces couches.

L'assemblage de substrats et la création d'interconnexions électriques verticales apparaissant comme un procédé crucial dans la fabrication des futurs circuits intégrés tridimensionnels, nous détaillerons différents procédés de collage métallique. En effet, ce procédé permet d'obtenir simultanément un lien électrique et mécanique entre les substrats. Une attention particulière sera portée au collage direct de couches minces métalliques tirant notamment parti des propriétés conductrices électriques de celles-ci.

La tenue mécanique des assemblages est un paramètre-clé recherché dans l'intégration de ce procédé dans la fabrication des composants tridimensionnels. L'évaluation de cette grandeur peut être effectuée selon différentes techniques que nous allons détailler. L'utilisation de couches minces métalliques demande une interprétation des mesures spécifique qui sera détaillée ici. Enfin, nous concluons ce chapitre en introduisant les différentes problématiques qui ont motivé les expérimentations présentées dans la suite de ce manuscrit.

1.1 | De l'approche planaire à la 3D

Le but de cette première partie est de présenter les challenges technologiques associés au domaine industriel de la microélectronique. Cherchant sans cesse à augmenter les performances des circuits intégrés, ce domaine souffre de limitations physiques notamment dues à la miniaturisation des composants. Nous allons détailler ces principales limitations et en quoi l'intégration tridimensionnelle (3D) s'impose comme une solution dans ce contexte particulier. Nous verrons également comment l'assemblage de substrats apparaît aujourd'hui comme une étape-clé de ce nouveau schéma d'intégration. D'autres domaines applicatifs également concernés par le développement de ce procédé seront détaillés dans un dernier point.

1.1.1 | Limitations et solution d'intégration

Depuis l'invention du transistor en 1951 jusqu'à la fin des années 90, la fabrication de puces électroniques de plus en plus performantes n'était liée qu'à la miniturisation des transistors. En 1965, G. E. MOORE, l'un des fondateurs de la société Intel®, proposa une loi d'évolution de la densité surfacique des transistors pour les années à venir. Il prédit initialement que celle-ci devrait doubler tous les ans [1]. Dix ans plus tard, cette loi fut révisée afin de mieux correspondre à l'évolution réelle de cette densité qui doit ainsi doubler tous les deux ans [2]. Cette tendance s'est révélée vraie jusqu'en 2010 comme le montre la figure 1.1(a).

A partir du début des années 2000, une nouvelle limitation est apparue avec la constante miniaturisation des composants : l'augmentation des délais des interconnexions. En effet, le besoin de connecter des transistors de plus en plus nombreux sur une surface de plus en plus restreinte a inévitablement entraîné une augmentation drastique de la longueur des interconnexions. La figure 1.1(b) montre l'observation en microscopie électronique en balayage (MEB) d'un réseau d'interconnexions (*Back End of Line* – BEoL – en termes anglophones) d'un processeur de la technologie *Complementary Metal Oxide Semiconductor* (CMOS) en termes anglophones de la génération 90 nm commercialisé par la

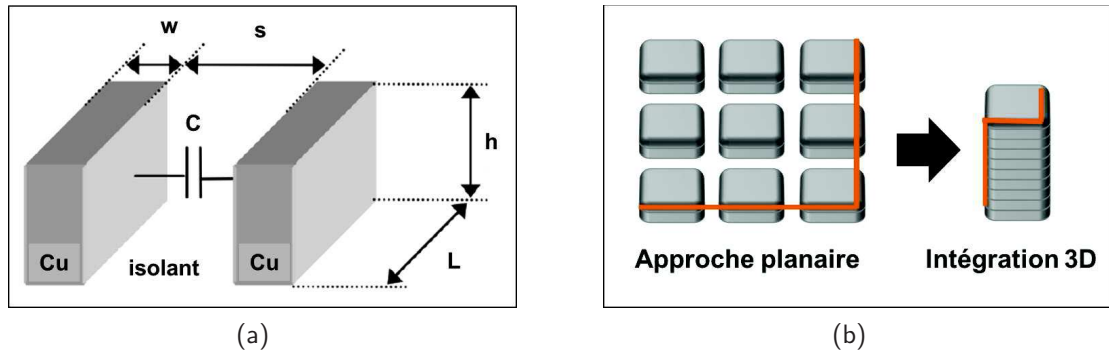


Fig. 1.2 – Représentation schématique (a) De deux lignes conductrices constitutives du réseau d'interconnexion BEOl (b) De la diminution de la longueur des interconnexions par utilisation de l'intégration 3D

C'est dans cette voie possible d'amélioration que l'intégration 3D apporte une solution avantageuse (figure 1.2(b)). Cette approche d'intégration consiste à empiler plusieurs composants (pouvant provenir de technologies différentes) puis à les interconnecter verticalement. Les interconnexions verticales reliant les différentes couches actives de composants sont appelées *Through Silicon Vias* (TSV) en termes anglophones. Plusieurs études ont ainsi montré qu'il était possible de réduire la longueur des interconnexions de 30 à 42 % en utilisant ce schéma d'intégration [9, 10].

De nombreuses variantes existent selon l'utilisation de substrats entiers ou de puces (*Wafer-to-Wafer* ou *Die-to-Die* en termes anglophones) et la mise en contact des faces avant ou arrières des substrats (*Face-to-Back* ou *Face-to-Face* en termes anglophones) [11]. Certaines étapes de fabrication restent cependant communes à toutes ces approches comme :

- **L'assemblage des substrats.** Les composants sont fabriqués à partir de substrats de Si et l'empilement vertical passe nécessairement par leur assemblage. Les techniques utilisées diffèrent selon les applications visées et seront détaillées dans la partie 1.3. Dans ce contexte, nous pouvons noter que l'assemblage de couches minces métalliques offre l'avantage de garantir simultanément **un lien vertical mécanique et électrique** entre les différentes couches actives [12].
- **L'amincissement des substrats.** Les substrats sont des objets épais ($725\ \mu\text{m}$ pour un substrat de Si de 200 mm de diamètre) et doivent être amincis lors de l'empilement des couches actives pour atteindre des épaisseurs allant de la centaine de nanomètres à la dizaine de micromètres. Ces étapes peuvent être réalisées par différentes voies : amincissement mécanique, polissage mécano-chimique, gravure sèche (plasmas réactifs), gravure humide (attaques chimiques en solution), report de couches selon la technologie Smart-CutTM, ... Ces diverses étapes réalisées post-assemblage ont toutes un point commun : elles sollicitent mécaniquement les différentes interfaces des empilements. La tenue mécanique apparaît donc comme un élément essentiel de l'intégration que notre étude doit absolument considérer (partie 1.4).
- **Les interconnexions verticales.** Qu'elles soient intra-couches ou inter-couches, elles servent à connecter les couches actives entre elles. Là encore, différentes variantes existent selon qu'elles soient réalisées en début ou en fin de fabrication des composants (approches *Vias-First* ou *Vias-Last* en termes anglophones) [13, 14].

L'architecture tridimensionnelle offre de nouvelles opportunités que nous distinguerons selon deux principales voies de développement : l'augmentation des performances sans miniaturiser davantage les composants (approche dite « *more-Moore* » en termes anglophones) et augmenter la diversité des fonctionnalités avec des assemblages de blocs hétérogènes (approche dite « *more-than-Moore* » en termes anglophones).

L'intégration 3D est une solution en rupture avec les approches planaires classiquement utilisées. Elle repose principalement sur l'assemblage et l'interconnexion verticale de différents composants à haute densité d'interconnexion. C'est dans ce contexte novateur que le collage métallique de couches minces a été développé. Cependant, d'autres applications du domaine de la microélectronique sont également concernés par ce type de procédé d'assemblage.

1.1.2 | Autres domaines applicatifs concernés

Bien que le développement des techniques d'assemblage soit aujourd'hui principalement motivé par l'intégration 3D et la réalisation de composants à haute densité d'interconnexion, d'autres applications peuvent utiliser le procédé de collage de couches minces métalliques.

Encapsulation de microsystemes électromécaniques

Les microsystemes électromécaniques (*Micro Electrical Mechanical Systems* – MEMS – en termes anglophones) sont des composants constitués de un ou plusieurs éléments mécaniques pouvant être actionnés par l'énergie électrique. Une ou plusieurs de leurs dimensions étant micrométriques, les procédés de fabrication de ces composants sont inspirés des microtechnologies. Utilisés dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, l'automobile, la médecine ou les télécommunications, ces microsystemes fonctionnent souvent sous vide et nécessite une encapsulation hermétique.

Disposé un capot à l'échelle du substrat (*Wafer Level Packaging* en termes anglophones) est une approche d'encapsulation intéressante utilisant le procédé d'assemblage de substrats [15]. Plus spécifiquement, l'utilisation du collage direct de couches minces métalliques a déjà été rapportée dans ce contexte [16–18]. La figure 1.3 montre deux exemples de réalisation issues de la littérature.

Assemblage de substrats de natures différentes : Les hétérostructures

Certains domaines de la microélectronique tels que les cellules solaires, les composants de puissance ou les composants radiofréquences (RF) nécessitent dans leur architecture des assemblages de substrats de natures différentes. Ces structures sont couramment appelées « hétérostructures ». Le collage direct métallique est alors utilisé pour répondre aux besoins de : conduction électrique, conduction thermique et de fortes tenues mécaniques dès les basses températures de procédé.

Nous pouvons ainsi citer l'exemple de réalisation d'une cellule solaire à partir d'un film monocristallin d'InP reporté sur un substrat de Si [19]. Le collage a été réalisé par l'intermédiaire du collage direct de couches de Pd et le report de couche monocristalline par utilisation du procédé Smart-CutTM (figure 1.4(a)). Dans le domaine des composants de puissance, l'assemblage de substrats de Si sur une embase métallique en Cu massif permet de piloter de façon globale plusieurs transistors en tirant profit de l'excellente conductivité thermique des métaux pour refroidir les composants [20, 21]. La figure

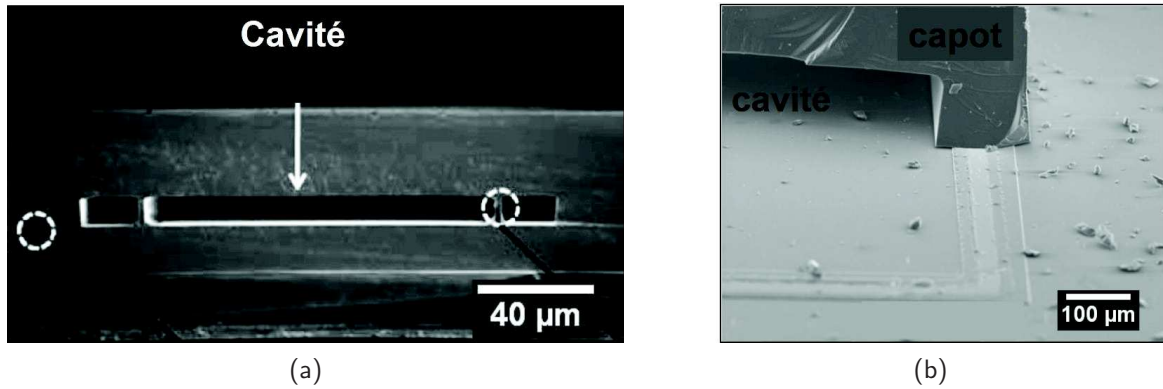


Fig. 1.3 – Exemple d'encapsulation de MEMS par utilisation du procédé de collage de couches minces métalliques (a) Section MEB d'une structure mettant en jeu des couches minces de Cu [17] (b) Section MEB d'une structure mettant en jeu des couches minces d'Al après un test de résistance mécanique [18]

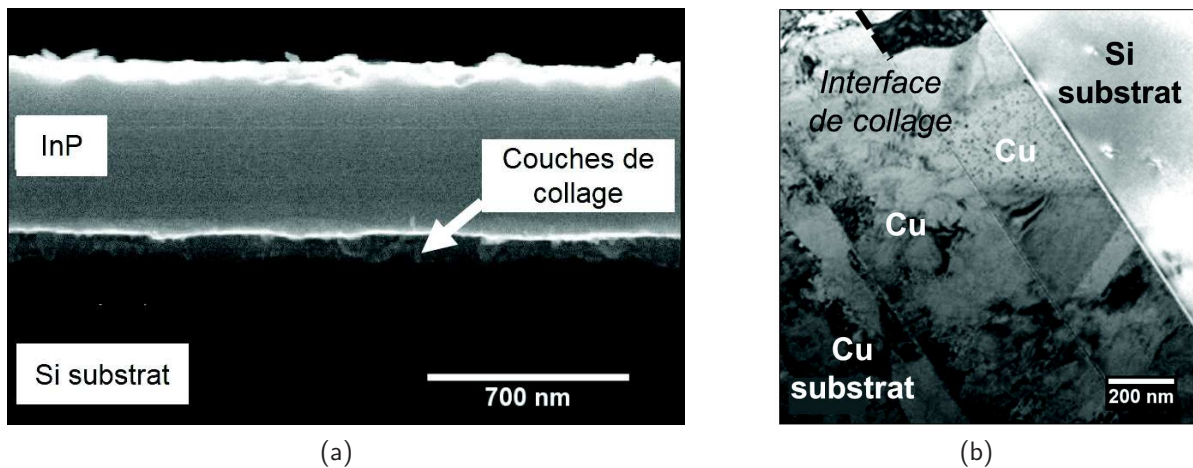


Fig. 1.4 – Exemples de réalisation d'hétérostructures par utilisation du procédé de collage de couches minces métalliques (a) Coupe MEB du report d'une couche mince d'InP sur substrat Si via un collage Pd-Pd [19] (b) Coupe MET d'un assemblage de substrat Cu massif sur un substrat de Si via des couches minces de Cu [20]

1.4(b) montre l'observation en microscopie en transmission (MET) de cet assemblage mettant en jeu des couches minces de Cu. Un dernier type d'application concerne la fabrication de composants RF à partir d'hétérostructures composées d'un substrat de Si et de couches épaisses de matériaux piézoélectriques tels que l'AlN, le LiNbO₃ ou le LiTaO₃. BARON *et al.* ont ainsi rapporté l'obtention de ce type de structure et la réalisation d'un capteur de pression par l'utilisation du collage de couches d'Au [22].

A travers l'ensemble de ces applications, nous retrouvons l'utilisation des couches minces métalliques. Avant d'assembler ces couches, nous allons présenter les études issues de la littérature relatives aux différentes propriétés de ces objets très couramment utilisés dans le domaine de la microélectronique.

1.2 | Du métal massif à la couche mince

Bien que la distinction entre les couches épaisses et les couches minces ne soit pas encore clairement établie, nous allons considérer ici, selon les standards de la microélectronique actuels, des couches d'épaisseurs inférieures à $5\ \mu\text{m}$. Dans le contexte des interconnexions métalliques, les couches minces ont pour avantage de pouvoir être isolées sous forme de tranchées avec une qualité et une finesse de pas qu'aucune autre approche ne peut atteindre [23]. De plus, les propriétés associées à ces couches permettent de produire des composants de hautes performances pour un coût de fabrication réduit. Ceci explique leur utilisation massive sur les lignes de production industrielles actuelles [24]. Différents modes d'élaboration de ces couches peuvent être mis en œuvre. Nous allons ainsi détailler les techniques de dépôts utilisées dans la suite du manuscrit ainsi que les grandeurs physiques propres aux couches minces métalliques déposées.

1.2.1 | Méthodes d'élaboration

Cette partie décrit les principaux mécanismes de croissance des couches minces déposées. Nous verrons ensuite trois méthodes de dépôt associées à divers exemples de couches minces utilisées dans la suite du manuscrit.

Mécanismes de croissance

Les étapes de dépôt des couches minces sont réalisées sous vide ou faibles pressions. Quelle que soit la technique employée, nous pouvons considérer qu'un flux d'atomes incidents arrive sur la surface du substrat avec une certaine énergie cinétique. Ces atomes resteront sur la surface si et seulement si leur énergie de liaison E_l avec les atomes du substrat (pour la première couche) ou avec ceux déjà déposés (pour les couches suivantes) est supérieure à l'énergie associée à l'agitation thermique du substrat E_{th} . Dans le cas où $E_l < E_{th}$, il y a réévaporation des atomes incidents. Dans le cas contraire, le phénomène est appelé accommodation (Étape 1 sur la figure 1.5(a)).

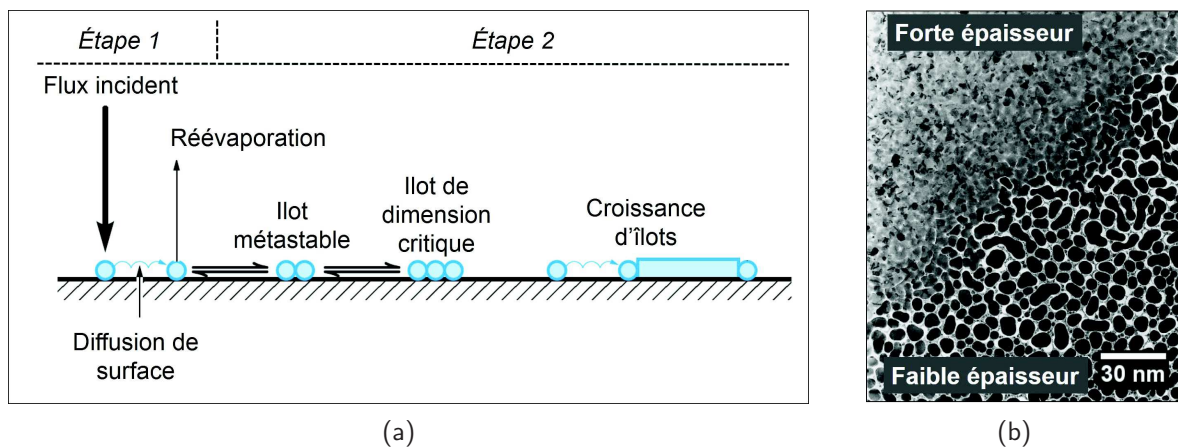


Fig. 1.5 – (a) Représentation schématique des différents mécanismes de germination lors de l'élaboration d'une couche mince sur un substrat [23] (b) Cliché MET en vue plane d'un dépôt d'Al variant en épaisseur montrant une différence de continuité dans la couche déposée [25]

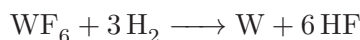
Selon les différents paramètres appliqués et la nature du substrat, différents modes de croissance existent : couche par couche (croissance de FRANK-VAN-DER-MERWE), en îlots (croissance

de VOLMER-WEBER) et mixte (croissance de STRANSKI-KRASTANOW) [26–28]. Dans le cas des couches minces métalliques, de nombreux auteurs rapportent une croissance en îlots (Étape 2 sur la figure 1.5(a)) [23, 25, 29]. Cette croissance en îlots est motivée par la diffusion surfacique des atomes adsorbés en surface et l'énergie d'adhésion régissant le système (équation 1.5). Une partie des îlots formés continue à croître avec l'augmentation d'épaisseur puis coalesce pour former la couche continue que l'on cherche à obtenir. Il existe donc une épaisseur critique à partir de laquelle la couche peut être considérée comme continue (figure 1.5(b)). Dans le cas précis de la croissance de couches minces métalliques, nous verrons que ce mode de croissance est à l'origine du caractère polycristallin des couches [29].

Dépôt par voie chimique en phase vapeur

Le dépôt par voie chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition* – CVD – en termes anglophones) consiste en la réaction d'un composé gazeux du corps à déposer (généralement un composé halogéné) avec un gaz réducteur (souvent l' H_2). Une transition de la phase gazeuse à la phase solide a lieu lors de la réaction chimique au voisinage de la surface du substrat. Le résultat est l'adsorption d'atomes qui, grâce à l'activation thermique, vont diffuser jusqu'aux sites de croissance. Les produits volatils de la réaction sont alors désorbés [23, 30].

Nous pouvons prendre pour exemple notre procédé de dépôt de couches minces de W abordé dans le chapitre 5. Les gaz utilisés sont le WF_6 et l' H_2 respectivement comme précurseur et réducteur. L'équation chimique mise en jeu est la suivante :



La température du procédé est supérieure à $400^\circ C$ et est obtenue par chauffage du substrat à l'aide d'un support appelé suscepteur. La pression totale dans le réacteur est légèrement réduite par rapport à l'ambiante et de l'ordre de la centaine de torr [31]. La figure 1.6(a) montre une architecture possible d'un réacteur CVD horizontal.

Des variantes de cette technique existent basées sur l'utilisation de plasmas facilitant la réaction chimique à plus basse température (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* – PECVD – en termes anglophones). Ce procédé est une alternative très utilisée dans des intégrations pour lesquelles la température de procédé est un facteur limitant.

Dépôt par voie physique en phase vapeur

La technique de dépôt par voie physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition* – PVD – en termes anglophones) se décline sous deux principales variantes : l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique (*sputtering* en terme anglophone). Devant les faibles propriétés d'adhésion offertes par la première technique [23], nous n'avons utilisé que la pulvérisation cathodique dans l'ensemble de notre étude.

Son principe repose sur l'utilisation de l'énergie cinétique d'ions (~ 1 keV) créés par une décharge électrique dans un gaz dit de « travail » (par exemple l'Ar) à faible pression ($\sim 10^{-2}$ Torr). Ces ions permettent la rupture des liaisons entre les atomes superficiels du corps à déposer (appelé cible) et les atomes sous-jacents de ce même corps. Les atomes arrachés à la cible sont projetés sur le substrat intercalé sur leur parcours. L'énergie cinétique de ces atomes est de l'ordre de grandeur du

kiloélectronvolt (à comparer au 0,15 eV associés à l'utilisation du procédé d'évaporation thermique) ce qui explique la meilleure adhérence des couches produite par cette méthode [23]. La figure 1.6(b) montre schématiquement l'architecture d'une chambre de pulvérisation.

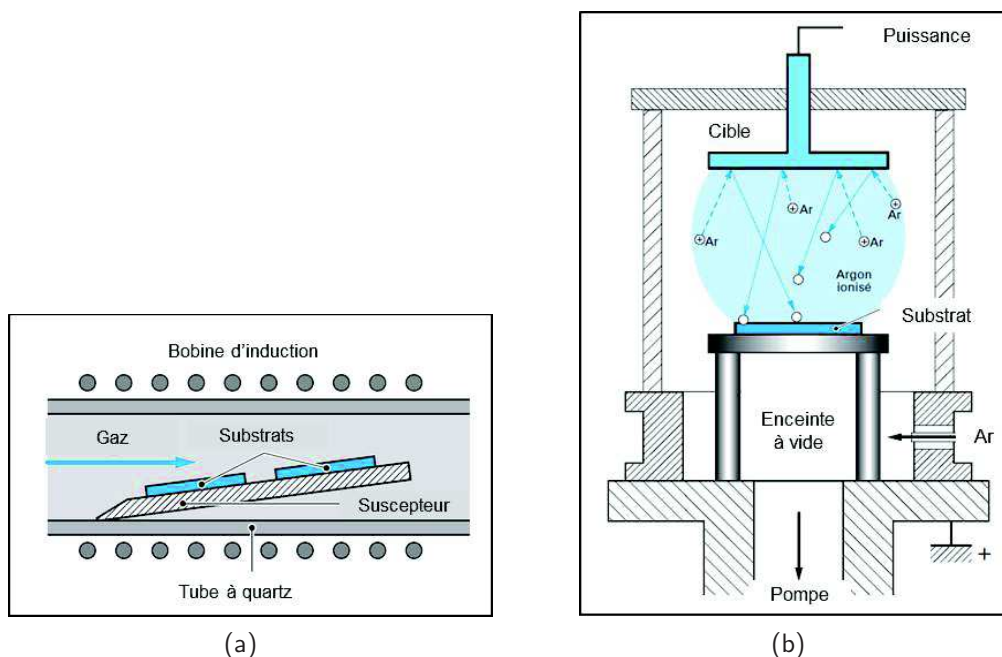


Fig. 1.6 – Représentation schématique de l'architecture de bâtis de dépôts (a) Horizontal par la technique CVD (b) Détail de la chambre de pulvérisation cathodique PVD [23]

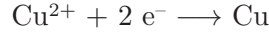
Nous pouvons détailler par exemple notre procédé de dépôt de couches de Cu par PVD utilisé dans les chapitres 2, 3 et 4. Nous utilisons une cible de Cu d'un degré de pureté très élevé (compris entre 4N et 5N). La puissance appliquée à celle-ci durant le procédé est de l'ordre du kilowatt fourni en mode continu DC. Le substrat n'est pas chauffé durant le procédé et reste à la température d'environ 40°C. La pression d'Ar utilisée est de l'ordre du millitorr. Le plasma est confiné et densifié proche de la cible métallique grâce à l'utilisation additionnelle d'un champ magnétique (*magnetron* en terme anglophone).

Cette technique de dépôt peut également être adaptée à l'élaboration de composés chimiques contenant plusieurs éléments. En particulier, la pulvérisation réactive permet l'obtention de couches d'oxydes métalliques (abordée dans le chapitre 5). Cette technique consiste à incorporer un gaz réactif dans la chambre en addition du gaz de travail déjà présent. L'application d'une puissance radiofréquence RF évite les problèmes d'adsorption excessives de l'espèce gazeuse réactive sur la cible (phénomène d'empoisonnement) [32].

Dépôt par voie électrolytique

Cette dernière technique de dépôt par voie électrolytique (*Electro Chemical Deposition* – ECD – en termes anglophones) ne constitue pas seule une méthode de dépôt de couches minces. En effet, elle est utilisée pour épaissir des couches préalablement déposées (par PVD notamment). En effet, elle est basée sur un système électrochimique dans lequel le substrat constitue la cathode plongée dans un bain d'électrolyse. Une réaction de réduction d'ions métalliques sur la surface conductrice du substrat permet la croissance de la couche.

Si nous prenons l'exemple du dépôt ECD de Cu étudié dans le chapitre 3, le dépôt est effectué sur une sous-couche de Cu obtenue par la technique PVD. La réaction de réduction ayant lieu au niveau de la surface est la suivante :



Les bains d'électrolyse industriels utilisés dans le domaine de la microélectronique contiennent également des additifs permettant d'améliorer le remplissage des lignes et vias composant les niveaux d'interconnexions [33]. Ce sont des composés chlorés, sulfurés et carbonés pouvant être incorporés dans la couche au moment du dépôt [34–37]. Leur influence sera notamment discutée dans le chapitre 3.

1.2.2 | Propriétés particulières des couches minces

La configuration et le mode d'élaboration des couches minces font de ces matériaux des objets particuliers dont certaines propriétés ont déjà été largement rapportées dans la littérature. Nous allons détailler ici trois de ces propriétés que nous illustrerons d'exemples tirés de l'état de l'art antérieur.

Contraintes des couches minces

Lorsqu'une couche mince métallique est déposée sur un autre métal ou un oxyde, il y a production d'un élément composite au niveau de l'interface substrat/couche. Ces éléments garantissent l'adhérence de la couche par la création de liaisons covalentes entre les atomes composant le substrat et la couche. Une fois l'adhérence établie, nous pouvons considérer notre système comme un bilame composé de matériaux différents [23].

Deux types de contraintes existent dans la configuration de couches minces : les contraintes thermiques et intrinsèques. Par convention, les valeurs positives de contraintes sont notées « en traction » et les valeurs négatives sont « en compression ». Les contraintes thermiques sont facilement estimables par la différence qui existe entre les coefficients de dilatation thermiques (*Coefficient of Thermal Expansion* – CTE – en termes anglophones) des deux matériaux [38]. Ainsi la contrainte thermique biaxiale σ_{th} de la couche déposée dans l'hypothèse élastique s'exprime comme suit :

$$\sigma_{th} = \frac{E_f \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot \Delta T}{(1 - \nu_f)} \quad (1.2)$$

avec E_f le module d'Young de la couche en Pa,

α_f et α_s respectivement les CTE de la couche et du substrat en K^{-1} ,

ΔT l'écart de température entre l'élaboration de la couche et celle de la mesure en K,

ν_f le coefficient de poisson de la couche.

Les contraintes intrinsèques sont difficilement quantifiables et sont généralement attribuées aux modes de croissance et aux défauts cristallins présents dans les couches. THORNTON et al. proposent une distinction entre les métaux de transition et réfractaires (figure 1.7). Ainsi, les métaux réfractaires à haut point de fusion sont déposés à un faible rapport T/T_f et comportent une forte contribution due aux contraintes intrinsèques. C'est ce que nous aborderons notamment lors de notre étude des couches de W déposées par la technique PVD (chapitre 5). Plus ce rapport de température augmente, plus la contrainte totale diminue du fait de la diminution et disparition de la composante intrinsèque. Cette diminution est associée à des phénomènes de restauration et de croissance de grains que nous aborderons dans la partie suivante [38, 39].

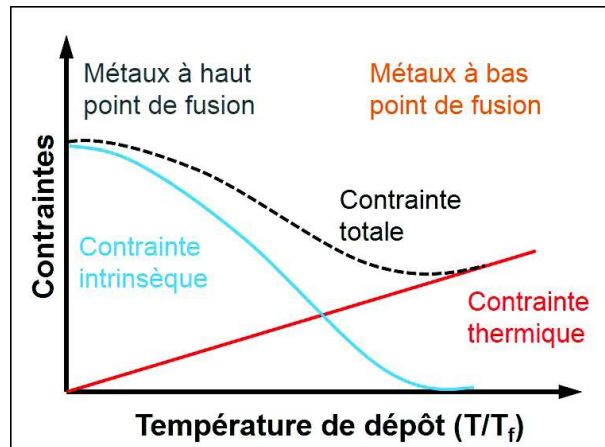


Fig. 1.7 – Evolution des contraintes liées aux déformations élastiques dans les couches minces métalliques selon la température de dépôt [38]. T et T_f sont respectivement les températures de dépôt et de fusion du métal considéré

Deux types de caractérisations existent pour mesurer la contrainte des couches minces métalliques déposées : la technique de mesure du rayon de courbure [40] et la diffraction des rayons X (DRX) [41]. Ces deux techniques donnent accès à la valeur de contrainte globale (somme des contraintes thermiques et intrinsèques) et seront détaillées dans les chapitres 4 et 5. Lors de la modélisation des contraintes internes des systèmes, la somme des différentes contributions s'effectue sur les déformations. En effet, les contraintes ne sont liées qu'aux déformations élastiques.

Morphologies des couches minces

De nombreux auteurs ont montré que la morphologie des couches minces métalliques déposées était étroitement liée aux paramètres de dépôt utilisés. Si nous nous plaçons dans le cas de couches minces déposées par la technique PVD, des modèles de structures de zones (*Structure Zone Model* – SZM – en termes anglophones) ont été proposés. Ces modèles représentent la morphologie des films obtenus en fonction de différents paramètres tels que la température, la pression de gaz de travail, le taux d'impuretés, ... [42–46].

BARNA et ADAMIK ont montré que la nature polycristalline de la couche de métal déposée est le résultat de la croissance initiale de la couche en îlots (voir partie 1.2.1) [25]. Effectivement, la formation de la couche est liée aux phénomènes successifs de : germination, croissance d'îlots, formation d'îlots cristallins, développement de la structure continue et croissance homogène de films (figure 1.8(a)) [29]. Ces différents phénomènes sont fonctions de mécanismes diffusifs surfaciques et volumiques eux-mêmes fortement dépendants de la température. Dans cette optique, nous pouvons citer les SZM de MOVCHAN et DEMCHISHIN publiés en 1969 [42] puis de THORNTON (figure 1.8(b)) en 1977 [44].

Ces modèles montrent que selon les phénomènes activés, les films n'auront pas les mêmes propriétés. Ils définissent en particulier quatre zones distinctes représentées sur la figure 1.8(b) :

- **Zone 1** pour $T/T_f < 0,2$. La structure de la couche consiste en un ensemble de cristaux riches en dislocations et autres défauts cristallins séparés par des pseudo-joints poreux. Elle est le résultat d'un effet d'« ombrage » dû à la rugosité initiale des substrats. La diffusion surfacique n'étant pas activée pour ces températures, le mouvement des adatoms ne peuvent corriger ces

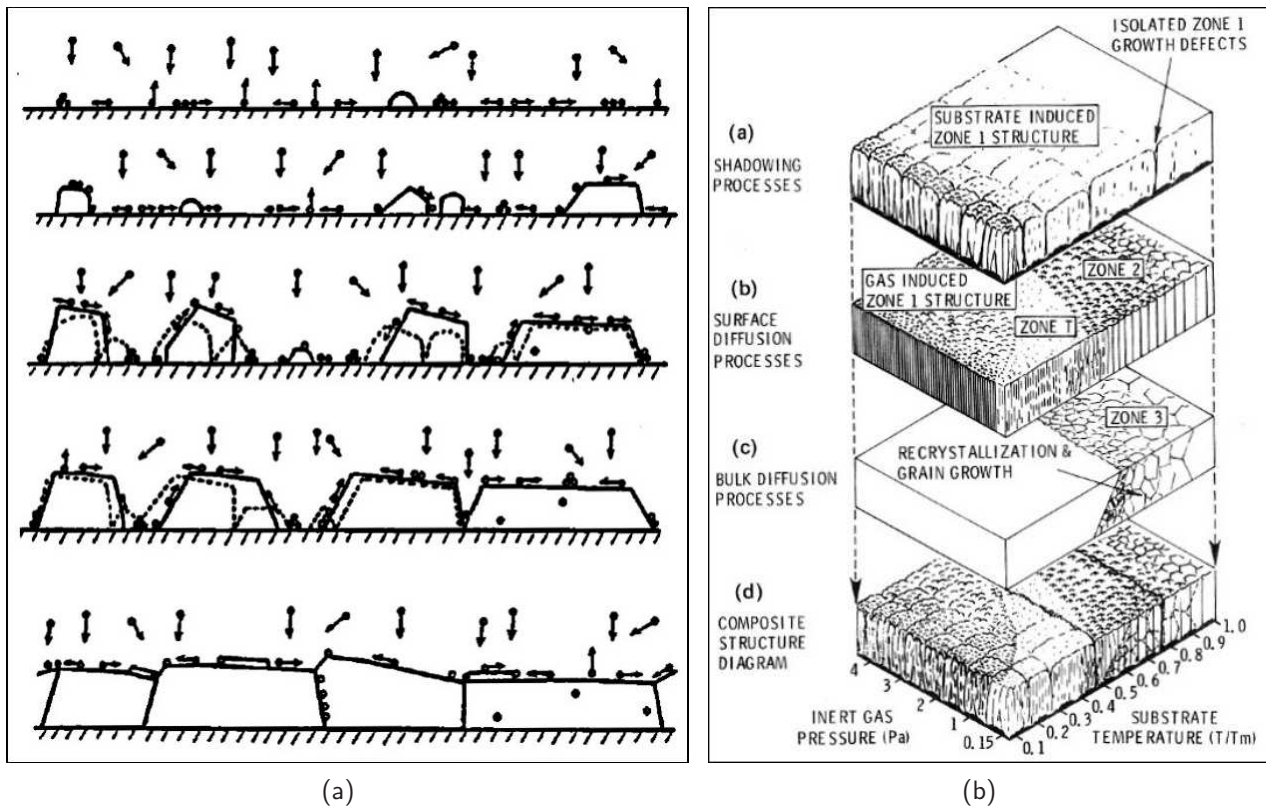


Fig. 1.8 – Représentation schématique des mécanismes de croissance de couches minces (a) De la nucléation à la croissance de film [29] (b) Diagramme de Thornton donnant la morphologie des couches minces métalliques en fonction de la température et la pression d'Ar [44]

défauts.

- **Zone T** pour $0,2 < T/T_f < 0,3$. Les limites entre les « grains » deviennent plus denses et les cristaux mieux organisés. La couche est également plus dense. Cette zone est essentiellement observée dans les couches déposées par pulvérisation cathodique du fait de la forte énergie cinétique des atomes incidents. Cette énergie active des mouvements de matière de courte portée suffisants pour ne plus être sensible à la rugosité surfacique des substrats.
- **Zone 2** pour $0,3 < T/T_f < 0,5$. La diffusion surfacique des adatoms est élevée et permet l'obtention de dépôt colonnaire dense avec de « vrais » joints de grains.
- **Zone 3** pour $T/T_f > 0,5$. Des phénomènes de croissance de grains sont activés. La mobilité des joints de grains va conduire à la minimisation des énergies mises en jeu. La morphologie des grains passe de colonnaire à équiaxe.

Microstructure des couches minces métalliques - Terminologie

Dans un métal pur polycristallin, le terme de microstructure représente l'ensemble des domaines monocristallins (les grains) qui le compose ainsi que les joints de grain qui séparent ces différents domaines. Un joint de grain est un défaut bi-dimensionnel séparant deux domaines monocristallins. Il est défini par la désorientation θ existante entre les deux grains. Une distinction est arbitrairement faite entre les joints de grains à faible et forte désorientation. L'angle critique entre ces deux catégories

est empiriquement établi entre 10 et 15° [47, chap 4].

Lors de phénomène de croissance de grain ou de recristallisation, les joints de grains peuvent migrer. La pression intragranulaire P_{GB} est la force motrice de ces déplacements. Si nous considérons un joint de grain de surface a séparant un grain A d'un grain B, sa vitesse de déplacement v peut s'exprimer comme suit [47, chap 4] :

$$v = M_{GB} \cdot P_{GB} = M_{GB} \cdot \left(-\frac{1}{a} \cdot \Delta G_{AB} \right) \quad (1.3)$$

avec M_{GB} la mobilité du joint de grain,

et ΔG_{AB} la différence d'énergie libre entre le grain A et le grain B.

La mobilité M_{GB} est fortement dépendante du type de joint de grain ainsi que du taux d'impuretés présentes dans la couche. La force motrice P_{GB} est quant à elle impactée par les différentes orientations cristallographiques des grains composant la couche ainsi que les énergies de surfaces et élastique présentes dans le système [47–50].

La cristallinité d'une couche mince métallique représente l'ensemble des orientations cristallographiques des grains la composant. Contrairement à une poudre, les grains d'une couche mince ne sont généralement pas aléatoirement orientés. C'est ce que nous appelons la texture. Basé sur l'utilisation du phénomène de diffraction et de la loi de BRAGG, plusieurs techniques d'appréciation de la cristallinité des couches seront mises en place dans la suite du manuscrit comme la diffraction électronique au sein du MET ou la diffraction des rayons X (DRX). La comparaison aux diagrammes des poudres peut s'avérer utile et nous reposerons notre analyse systématiquement sur les fiches de l'*International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

Nous avons vu dans cette partie les différentes méthodes d'élaboration et propriétés associées aux couches minces métalliques. Nous allons maintenant détailler les différentes techniques d'assemblage utilisées pour assembler ces couches déposées.

1.3 | De la brasure au collage moléculaire

Le but de cette partie est de présenter les différentes techniques historiquement utilisées tout d'abord dans le domaine de l'assemblage de pièces métalliques macroscopique puis dans le domaine de la microélectronique. Une attention tout particulière sera portée au procédé de collage direct de couches minces métalliques qui est au cœur de notre étude.

1.3.1 | Collage par diffusion

Le collage par diffusion (*diffusion bonding* en termes anglophones) est utilisé depuis les années 1970 dans les domaines industriels de l'aéronautique, de l'automobile et du ferroviaire. Il consiste en l'assemblage de pièces métalliques dont les propriétés de surface répondent aux standards de l'usinage. Les rugosités surfaciques de ces pièces sont de l'ordre de la dizaine de micromètres. Un simple rinçage à l'acétone permet de dégraisser les surfaces avant l'assemblage [51].

Son principe repose sur l'activation de phénomènes diffusifs à l'échelle des microstructures (figure 1.9) [52–55]. L'application simultanée d'une pression et d'un apport de chaleur permet successivement :

- De forcer la création de points de contact au niveau des aspérités les plus hautes des deux surfaces (figure 1.9(a))
- D'activer la diffusion surfacique simultanément à la déformation plastique des premiers points de contact permettant le scellement de l'interface (figure 1.9(b))
- D'activer la diffusion volumique permettant d'éliminer les défauts résiduels et forcer la mobilité des joints de grains au niveau de l'interface (figure 1.9(c))

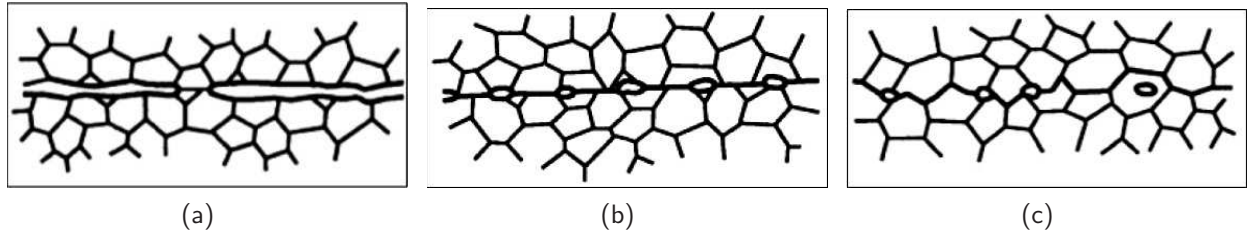


Fig. 1.9 – Représentation schématisée des morphologies des pièces métalliques assemblées par la technique de collage par diffusion en cours de procédé [52]

La présence d'un oxyde surfacique a été désignée comme un facteur limitant. Puisqu'un nombre très limité de métaux sont exempts d'oxydes dans les conditions standards d'assemblage, ces derniers doivent être gérés durant le procédé d'assemblage. Plusieurs modèles ont été proposés dans ce cadre basés sur la fracture et/ou la dissolution de l'oxyde lors de l'assemblage [56, 57]. Ces différents points seront développés plus en détail dans le chapitre 4.

La plupart des études utilisent des températures durant le procédé comprises entre la moitié et la température de fusion du métal. La pression appliquée varie beaucoup d'une étude à l'autre allant de quelques mégapascal au gigapascal. Elle est cependant adaptée afin d'éviter les déformations macroscopiques des pièces assemblées [51]. Une méthode pour limiter l'apport de pression mécanique et chauffage au moment des assemblages consiste en l'utilisation de la technique de brasure.

1.3.2 | Utilisation de composés eutectiques

La technique de brasure est basée sur un changement de l'état solide à l'état liquide. Le métal de brasure est choisi tel que sa température de fusion soit inférieure à celles des pièces à assembler. Le métal peut également diffuser dans les pièces à assembler et former des composés dits « intermétalliques ». Ceci permet donc d'obtenir une continuité métallurgique entre les pièces (contrairement au procédé de soudure où le lien n'est que mécanique) [51].

Du fait de ces plus faibles températures utilisées, le procédé a été adapté pour l'assemblage de substrats dans le domaine de la microélectronique. La technique est basée sur l'utilisation de composés eutectiques dont la température de formation est basse. Les métaux purs composant l'alliage eutectique sont déposés sur l'un et l'autre des substrats à assembler. La pression mécanique appliquée est très faible et ne permet que de maintenir les substrats l'un sur l'autre. De plus, le passage à l'état liquide rend cette technique peu sensible à la rugosité initiale des surfaces [58]. Nous pouvons citer l'utilisation des couples de métaux Au-Sn, Au-Ge et Au-Si dont les températures eutectiques sont respectivement de 280°C, 361°C et 363°C [58–60].

Plusieurs inconvénients ont cependant limité l'utilisation de cette technique dans les intégrations à haute densité d'interconnexions :

- La conductivité électrique des intermétalliques est inférieure à celle des métaux purs [61].
- La création de plusieurs phases au sein d'une matrice métallique crée des amorces à la propagation d'une fracture pouvant fragiliser le lien mécanique formé lors de l'utilisation de ce procédé [62].
- La fiabilité de ce type d'interconnexion est impactée par la création de défauts dans les couches de collage due à l'effet KIRKENDALL [63].
- Le passage à l'état liquide peut provoquer des écoulements destructeurs dans la connexion verticale de circuits [64].

En réponse à ces divers inconvénients, plusieurs procédés de couches métalliques ont été rapportés assemblant des couches de métaux purs à l'état solide.

1.3.3 | Collage direct de couches minces métalliques

Cette partie sera consacrée à la description des principales techniques de collage direct de couches minces rapportées dans la littérature. Ce que nous désignons sous l'appellation de « collage direct de couches minces métalliques » est l'opération d'assemblage de couches minces métalliques sans apport de matière supplémentaire (contrairement à l'approche de collage eutectique de la partie 1.3.2) : les surfaces métalliques sont directement mise en contact. Nous distinguerons les assemblages réalisés sous ultra-vide des collages réalisés à la pression ambiante.

Collage sous ultra-vide

Afin d'obtenir le contact métal-métal dès la température ambiante (*Room Temperature* – RT – en termes anglophones), plusieurs approches de collage consistent en la mise en contact de surfaces sous ultra-vide (*Ultra High Vacuum* – UHV – en termes anglophones).

La première approche est dénommée *Surface Activated Bonding* (SAB) en termes anglophones. Les surfaces des couches minces métalliques sont placées sous UHV et bombardées ioniquement afin d'abréger les couches d'oxydes métalliques et les éventuelles contaminations surfaciques (figure 1.10(a)) [65]. Des « liaisons pendantes » sont alors disponibles lors de la mise en contact des surfaces. Bien que le procédé soit réalisé à RT, une légère pression de quelques kilopascal est appliquée lors de l'assemblage. Cette technique rapportée pour la première fois par SUGA *et al.* en 1996 [66] est industriellement contraignante même si divers équipements standards de microélectronique sont aujourd'hui commercialisés par Mitsubishi® [67] et Electronic Vision Group® [68].

Une seconde approche a été développée à partir de la modification d'un bâti de pulvérisation cathodique classique. Les couches minces métalliques sont ainsi déposées selon le principe décrit dans la partie 1.2.1 et collées dans le bâti à l'aide d'un manipulateur permettant la mise en contact des deux surfaces (figure 1.10(b)) [69]. L'absence d'exposition à l'atmosphère ambiante prévient toute oxydation métallique et permet d'obtenir le contact métal-métal dès RT. De façon surprenante, des phénomènes

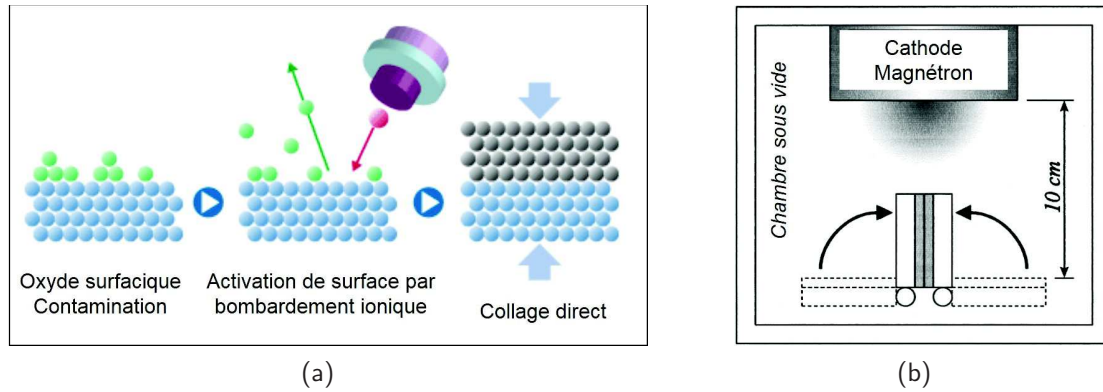


Fig. 1.10 – Représentation schématique (a) Du procédé SAB développé initialement par Suga *et al.* à l'échelle atomique [66] (b) Du procédé de collage sous UHV utilisé par Shimatsu *et al.* [69]

diffusifs conduisant au scellement de l'interface de collage sont observés dans les structures assemblées par cette méthode [70]. Le chapitre 2 détaillera les résultats morphologiques obtenus dans les couches métalliques assemblées par ces deux méthodes.

Ces deux approches se basent sur l'absence d'oxyde métallique au niveau des surfaces au moment de l'assemblage. Cependant, dans les deux cas, l'épaisseur des couches assemblées n'excède pas la centaine de nanomètres. Or, il est connu que la rugosité d'une couche augmente avec l'épaisseur de celle-ci. Ce paramètre a été rapporté de nombreuses fois dans la littérature comme limitant l'adhésion des surfaces [71–73]. Le collage direct de ces couches tire donc parti de la planéité initiale des substrats de silicium dont la rugosité est en moyenne inférieure à deux angströms. Néanmoins, l'intégration nécessite souvent l'utilisation de couches d'interconnexions plus épaisses dont la rugosité peut ne pas être compatible avec ces deux premières méthodes. Les techniques présentées dans les paragraphes suivants répondent à ce problème.

Collage direct assisté par thermocompression

La technique de collage direct de couches minces métalliques par thermocompression (TC) est très similaire aux procédés de collage par diffusion utilisés dans l'assemblage de pièces métalliques. Elle consiste à apporter de l'énergie au système lors de la mise en contact des substrats : sous la forme mécanique par l'application d'un appui uniaxial et sous la forme calorifique par le chauffage des substrats. La combinaison de ces deux types d'énergie permet le scellement de couches dont la rugosité surfacique est de l'ordre de la dizaine de nanomètre [74, 75]. Le collage est souvent réalisé sous atmosphère inerte N_2 . Les mécanismes mis en jeu lors du collage seront présentés plus en détail dans le chapitre 5.

Rapportée la première fois en 1998 [76], cette technique a été utilisée dans le scellement de couches de Cu, d'Au, de Ti, d'Al, d'Ag, de W et d'In [18, 77–82]. Plusieurs démonstrations technologiques de circuits 3D fonctionnels ont été faites sur des technologies CMOS via des interconnexions verticales obtenues à l'aide de cette technique de collage [83, 84]. Cette approche présente cependant certains inconvénients :

- L'application de la pression uniaxiale peut être problématique lorsque les composants présents sur les substrats sont fragiles mécaniquement [85, chap 1].

- La mise en contact des surfaces en pression et à chaud peut provoquer des désalignements élevés ($> 10 \mu\text{m}$) et catastrophiques dans une approche tridimensionnelle à haute densité d'interconnexion électrique [12].

L'introduction du collage direct de couches métalliques après polissage permet de pallier certains de ces inconvénients offrant notamment un assemblage des substrats dès RT.

Collage direct après polissage

Le collage direct de couches minces métalliques après polissage s'inspire des premiers développements réalisés sur le collage direct de surfaces de Si et SiO_2 . Cette approche, largement étudiée depuis les années 80 [72], consiste en la mise en contact de surfaces suffisamment lisses pour obtenir une adhésion entre elles à RT et sous atmosphère ambiante. Le collage est initié manuellement à l'aide d'un stylet. Les mécanismes mis en jeu dans cette adhésion seront discutés dans le chapitre 2. Ce procédé est utilisé de nos jours à l'échelle industrielle dans la fabrication des substrats de silicium sur isolant (*Silicon On Insulator* – SOI – en termes anglophones).

Les structures collées se distinguent selon deux principaux types dépendants des terminaisons chimiques présentes à leur surface lors de leur mise en contact : le collage hydrophile (terminaisons OH) et le collage hydrophobe (terminaisons H) [86, 87]. Assemblés à RT et sous atmosphère ambiante, l'adhérence des substrats est faible et peut être augmentée par l'application de recuits post-collage. Leur comportement diffère durant ces étapes. Les mécanismes mis en jeu lors de ces traitements thermiques ont été déjà rapportés [88–90].

Reprenant les mêmes pré-requis d'adhésion, des couches minces métalliques ont été assemblées après diverses étapes de polissage [91]. Ces étapes de polissage mécano-chimique (*Chemical Mechanical Polishing* – CMP – en termes anglophones) permettent d'abaisser la rugosité à des valeurs compatibles avec l'obtention d'une adhésion lors de leur mise en contact à RT sous atmosphère ambiante. La faisabilité de ce type de procédé a été montrée pour des couches de Cu, W, Ti et Pt [31, 92–94].

De la même façon que le collage de surfaces de Si ou SiO_2 , un recuit post-collage peut être appliqué aux structures pendant lequel un renforcement est observé. Les différents mécanismes mis en jeu dans les couches au cours de ces étapes seront détaillés dans le chapitre 4.

Le principal avantage de cette approche est l'obtention de l'adhésion des substrats dès RT évitant ainsi les difficultés d'alignement des substrats. Cependant cette adhésion n'est possible que si les surfaces sont suffisamment lisses, propres et exemptes de particules [73, 95].

Les deux dernières techniques de collage par thermocompression et après polissage seront mises en œuvre dans la suite du manuscrit. Puisque l'intégration 3D nécessite l'assemblage de substrat, un procédé de collage direct fiable se définit comme offrant des assemblages dont la tenue mécanique est forte. Ce paramètre sera utilisé comme une grandeur de sortie systématique dans l'évaluation de nos procédés de collage.

1.4 | Évaluation de la tenue mécanique

Afin d'évaluer l'impact des paramètres de procédé sur la qualité des assemblages obtenus, la tenue mécanique est un paramètre de sortie pertinent. Différentes techniques ont déjà été mises en oeuvre et seront présentées dans cette partie. Une revue complète de ces différentes méthodes de mesure a notamment été publiée par VALLIN *et al.* [96].

1.4.1 | Fractographie et terminologie

Toutes les méthodes de mesures utilisées pour évaluer la tenue mécanique d'assemblage sont basées sur la propagation d'une fissure au niveau de cette interface. La grandeur extraite de ce type de mesure est l'énergie de fracture G_c ou encore appelée travail d'adhérence [97]. Elle peut être définie comme l'énergie nécessaire à la décohésion d'une interface lors de la propagation de la fissure.

De nombreux auteurs ont montré que des phénomènes dissipatifs peuvent influencer le bilan énergétique de la propagation de la fissure à une interface [98–100]. Ainsi, l'énergie de fracture G_c peut s'exprimer comme la somme de deux contributions telles que :

$$G_c = \Gamma_0 + \Gamma_p \quad (1.4)$$

avec Γ_0 le travail d'adhésion en J.m^{-1} ,

et Γ_p la contribution globale de tous les phénomènes dissipatifs en jeu dans le système en J.m^{-1} .

La première contribution Γ_0 représente l'adhésion des deux matériaux A et B. Nous pouvons la représenter comme l'énergie de l'ensemble des liaisons chimiques établies entre les deux matériaux par unité de surface. Elle peut être reliée aux énergies de surface des matériaux par la relation de YOUNG-DUPRÉ [101] tel que :

$$\Gamma_0 = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1.5)$$

avec γ_A et γ_B les énergies de surfaces respectives des matériaux A et B en J.m^{-1} ,

et γ_{AB} l'énergie d'interface A–B en J.m^{-1} .

Cette grandeur d'adhésion peut également être estimée expérimentalement par la mise en oeuvre de certains protocoles détaillés dans le chapitre 2.

La seconde contribution dissipative Γ_p est une fonction complexe de Γ_0 , du champ de contrainte dans la tête de fissure, des dimensions géométriques, ... [102–104]. Dans ce contexte, BERTHOLET *et al.* ont évalué l'énergie de fracture d'une structure composée d'un bi-couche d'Al et de SiO_2 déposé sur un substrat de Si et collé symétriquement sur le même empilement. Ils montrent ainsi une augmentation de la tenue mécanique mesurée de 67 % comparée à la structure de référence ne contenant pas de couches métalliques. Un modèle a également été mis en place montrant qu'il était possible d'augmenter cette valeur de 5 à 10 fois en choisissant des paramètres d'épaisseurs de couches adaptées [98].

La robustesse de l'interface peut être testée selon plusieurs modes de sollicitation : en traction, en cisaillement dans le plan et hors du plan (figure 1.11). Les différentes techniques détaillées dans la partie suivante sollicitent les interfaces selon un ou plusieurs de ces modes. Cette caractéristique propre à chaque technique est appelée l'angle de mixité ψ et est définie comme suit [99] :

$$\psi = \tan^{-1} \left(\frac{\tau}{\sigma} \right) \quad (1.6)$$

avec τ la contrainte en cisaillement en Pa,
et σ la contrainte normale en Pa.

La contribution dissipative de l'énergie de collage Γ_p est fortement dépendante de cet angle de mixité ψ et varie fortement d'une technique de caractérisation à l'autre (figure 1.12) [105]. Nous voyons en particulier que les effets dissipatifs sont minimaux lorsque l'angle de mixité est proche de zéro ce qui correspond à une sollicitation selon le mode I.

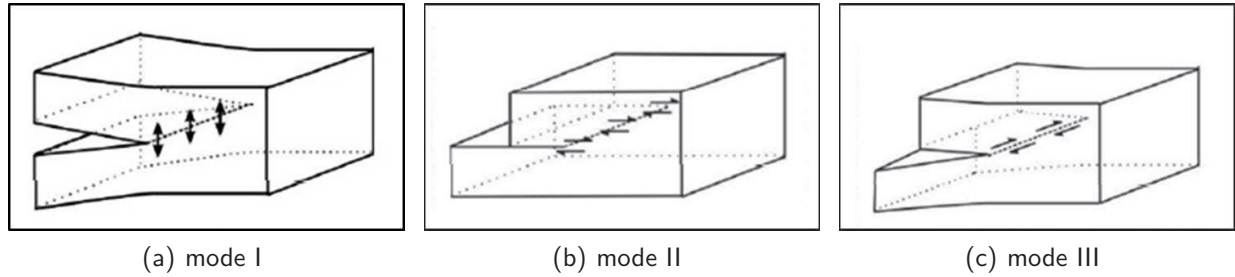


Fig. 1.11 – Représentation schématique de différents types de sollicitation d'une interface (a) En traction (b) En cisaillement dans le plan (c) En cisaillement en dehors du plan [99]

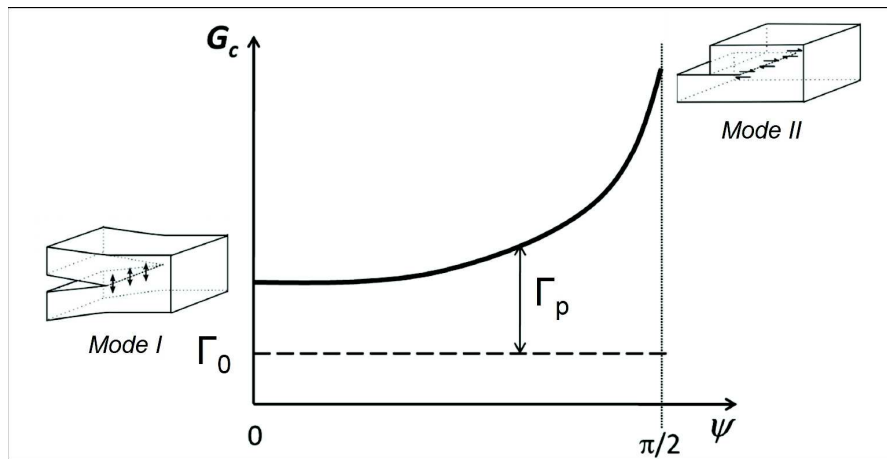


Fig. 1.12 – Représentation schématique de l'évolution de l'énergie de fracture G_c en fonction de l'angle de mixité ψ [105]

1.4.2 | Différentes techniques de caractérisation de la tenue mécanique

Nous allons maintenant détailler les différentes techniques de mesures de la tenue mécanique d'assemblage de substrats réalisés par collage direct. Le mode de sollicitation associé à chacune d'entre elles sera également précisé.

Le test en traction uniaxiale

Ce test directement inspiré des essais mécaniques classiquement réalisés dans le domaine de la résistance des matériaux. Les échantillons testés sont découpés et fixés à l'aide d'une colle epoxy aux mors d'un banc de test (figure 1.13(a)). Une force en traction est alors appliquée jusqu'à la séparation des deux substrats. Cette force représente la valeur de résistance à la traction de notre assemblage et peut être comparée qualitativement à d'autres échantillons similaires. La sollicitation est naturellement

en mode I. Le principal inconvénient de cette technique est la dispersion des valeurs obtenues du fait des amorces de rupture en bords d'échantillon créées lors de la découpe [99, 106]. L'adhérence de la colle epoxy sur l'échantillon et les mors de la machine doit être supérieure à l'énergie de fracture que l'on cherche à mesurer.

Le test en cisaillement

De la même façon que le test en traction, les assemblages de substrats sont découpés et fixés sur un support. Un mors vertical vient solliciter l'interface dans le mode II en cisaillement (figure 1.13(b)). La mesure est également fortement impactée par les effets de bords dus à la préparation des échantillons. Comme le montre la figure 1.12, le fait de solliciter l'interface selon le mode II va augmenter la contribution dissipative de l'énergie de fracture mesurée. L'adhérence de la colle sur l'échantillon doit être également supérieure à l'énergie de fracture que l'on cherche à mesurer.

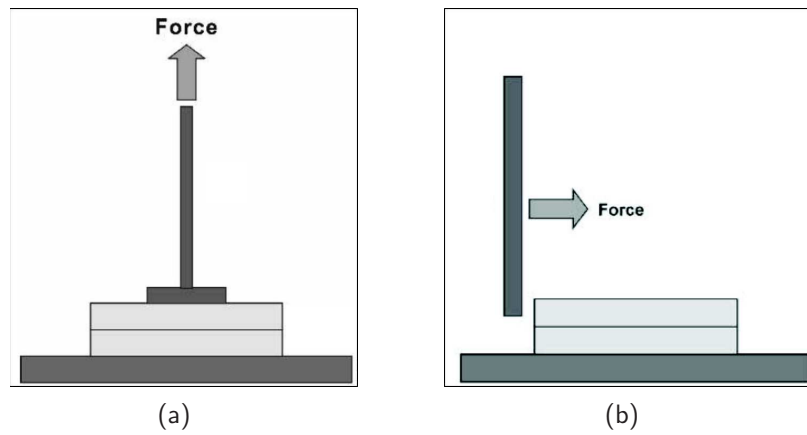


Fig. 1.13 – Représentation schématique de deux montages de permettant d'évaluer la tenue mécanique des assemblages (a) En traction uniaxiale (b) En cisaillement [106]

Le test en flexion quatre points

L'échantillon est monté entre quatre points de chargements appliquant une force équivalente sur les faces arrières des deux substrats (figure 1.14(a)). Un notch est usiné dans l'un des deux substrats. La fracture se propage alors de ce point de départ puis verticalement le long de l'interface de collage lorsque le chargement est appliqué. La mesure de la force appliquée en fonction du déplacement présente un plateau caractéristique pour une valeur de force appliquée P . La théorie des poutres appliquée à cette géométrie permet d'extraire l'énergie de fracture G_c tel que [107] :

$$G_c = \frac{21 \cdot (1 - \nu^2) \cdot P^2 \cdot l^2}{16 \cdot E \cdot t \cdot b^2 \cdot h^3} \quad (1.7)$$

avec E le module d'Young du substrat de Si en Pa,

ν le ratio de Poisson du substrat de Si,

P la valeur du plateau de force en N,

b, h respectivement la largeur et l'épaisseur des échantillons en m,

l la distance entre deux points d'application de la force en m (comme indiquée sur la figure 1.14(a)).

Il a été montré que la géométrie de disposition de l'échantillon conduit à une sollicitation mixte de l'interface (mode I et II). Comme nous l'avons vu cela ne fait qu'accroître la contribution plastique due

à la présence de couches ductiles proche du front de fracture [103]. L'impact de la forme du notch et de la préparation des échantillons fait que les résultats obtenus ont souvent une grande dispersion.

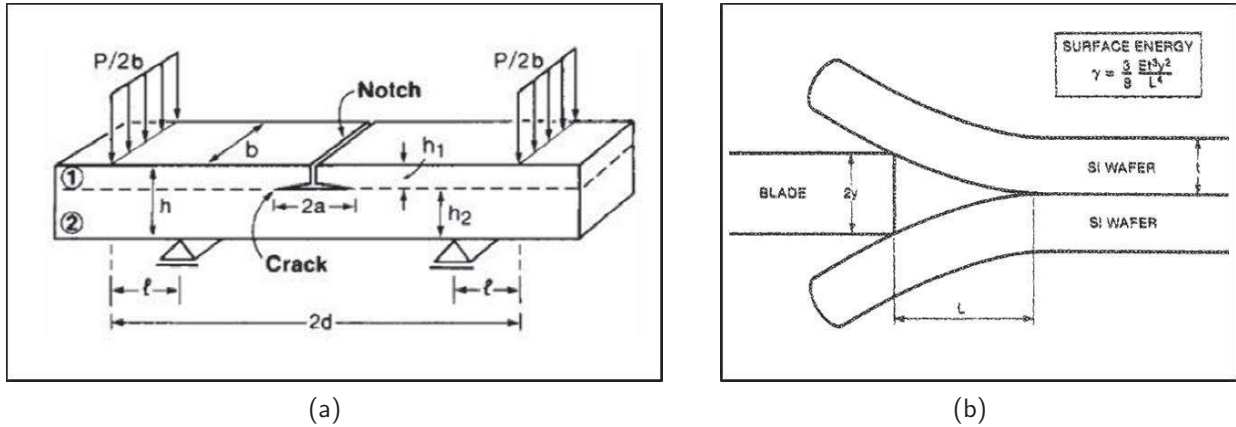


Fig. 1.14 – Représentation schématique des dispositifs d'évaluation de la tenue mécanique (a) Par la technique de flexion quatre points [107] (b) Par la technique DCB [108]

Méthode dite du « double-levier »

La dernière technique dite du « double-levier à déplacement imposé » (*Double Cantilever Beam* – DCB – en termes anglophones) repose elle aussi sur la théorie des poutres [109] et a été mise en œuvre pour la première fois dans le cadre de collage direct de substrat par MASZARA *et al.* [108]. Elle consiste à insérer une lame d'épaisseur constante au niveau de l'interface de collage (figure 1.14(b)). La mesure de la longueur décollée engendrée par cette insertion permet d'évaluer l'énergie de fracture G_c de l'assemblage par la formule suivante [108] :

$$G_c = \frac{3}{4} \cdot \frac{E \cdot t^3 \cdot y^2}{L^4} \quad (1.8)$$

avec E le module d'Young du substrat de Si en Pa,
 t l'épaisseur de la lame en m,
 y l'épaisseur de la lame en m,
 L la longueur décollée en m.

Avec l'exposant quatre appliqué à la longueur décollée, nous comprenons que l'incertitude de mesure sur la longueur décollée impacte très fortement la valeur de G_c extraite de l'équation 1.8. La sollicitation de l'interface se fait selon le mode I lors de l'utilisation de cette technique.

Cette dernière technique a été utilisée dans la suite de notre étude. Cependant, différentes précautions doivent être prises en compte dans l'interprétation des résultats obtenus par cette méthode. Nous allons présenter ces différentes recommandations.

1.4.3 | Précautions et interprétation des résultats

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'utilisation de la technique repose sur la mesure de la longueur décollée suite à l'insertion d'une lame dans l'assemblage. Dans le protocole de mesure classique, la mesure de cette longueur décollée est possible grâce à l'utilisation d'une caméra infrarouge (IR). En effet, le Si faiblement dopé étant transparent aux IR, cette technique est couramment utilisée pour

visualiser l'interface de collage. Des différences de contraste permettent de détecter les zones non collées.

Cependant, les métaux sont opaques aux IR à partir d'une certaine épaisseur critique. Cette valeur dépend des couches métalliques présentes au niveau de l'interface de collage. Nous l'avons cependant évaluée expérimentalement comme étant comprise entre 50 et 100 nm selon les métaux en présence. Ainsi, lorsque l'épaisseur des couches minces métalliques est supérieure à cette valeur, la mesure de la longueur décollée n'est plus possible. Dans ce cas, la mise en œuvre de la microscopie acoustique (*Scanning Acoustic Microscopy* – SAM – en termes anglophones) a permis de mesurer ces différentes longueurs. BERTHOLET *et al.* ont mesuré la longueur décollée par la mise en œuvre de la profilométrie optique sur les poutres testées [98].

De récentes études réalisées sur des collages direct SiO_2 - SiO_2 ont montré que le taux d'humidité de l'atmosphère dans laquelle le test DCB est réalisé impacte les valeurs de G_c mesurées [110]. Les auteurs montrent ainsi que l'eau contenue dans l'atmosphère de la salle blanche (40 % d'humidité relative) induit un phénomène de corrosion sous contrainte venant dissocier les liaisons Si–O–Si présentes en tête de fissure.

La mesure de microscopie acoustique étant réalisée dans l'eau, nous pouvons nous demander si cela peut impacter les mesures de G_c extraites. Comme nous allons le voir et de façon surprenante, le type d'interface obtenu tout au long de cette étude ne semble pas sensible à ce phénomène. En effet, la mesure de la longueur décollée en fonction du temps d'immersion dans l'eau ne révèle aucune avancée du front de fissure. La durée d'un scan SAM étant de l'ordre de la dizaine de minutes, nous ne considérerons donc pas les effets de corrosion sous contrainte dans notre étude.

Concernant les deux contributions de l'énergie de fracture G_c mesurées, différentes précautions doivent être prises en compte pour interpréter les mesures. Ainsi, puisque l'épaisseur des couches métalliques a été désignée comme un facteur du premier ordre sur la composante dissipative de cette grandeur [98], nous avons pris soin de réaliser et de comparer des structures comportant les mêmes épaisseurs de couches minces métalliques.

Le protocole de mesure selon la technique DCB utilisé tout au long de l'étude comprend l'insertion de la lame systématique sur deux poutres découpées dans les assemblages. Des études antérieures menées au laboratoire ont montré qu'une erreur de mesure millimétrique sur la longueur décollée conduisait à une incertitude d'environ 15 % sur les valeurs de G_c déduites [111].

1.5 | Positionnement de la thèse

Nous avons vu dans ce chapitre que les enjeux actuels de la microélectronique conduisaient au développement de nouvelles approches d'intégration tridimensionnelle. Dans ce contexte, le procédé d'assemblage de substrat et de création de connexions verticales est essentiel. Ainsi, le collage direct de couches minces métalliques est une option intéressante puisqu'il offre un lien électrique de par la nature des couches utilisées, mais aussi mécanique entre les différentes couches actives de composants.

Les couches minces métalliques, utilisées depuis de nombreuses années dans le domaine de la microélectronique, ont été largement étudiées. En particulier, les paramètres utilisés lors de leur élaboration sont fortement influents sur leurs morphologies et propriétés. Cependant, l'ensemble de cet état de l'art rapporte des résultats obtenus en configuration de surface libre.

Plusieurs techniques d'assemblages de couches minces métalliques ont déjà été utilisées dans le domaine de la microélectronique. Ces techniques varient par l'atmosphère au moment de la mise en contact des plaques et les différents types d'énergie apportés pour obtenir l'adhérence des couches.

La conduction électrique verticale des assemblages est obtenue par la réalisation d'empilements incluant des couches minces métalliques. Ces couches sont intrinsèquement conductrices mais leurs spécifications électriques sont dictées par l'intégration. Différents travaux de thèses ont été menés dans le cas du collage Cu-Cu au sein des interconnexions électriques [112, 113]. Nous avons concentré nos travaux sur les phénomènes ayant lieu dans les couches minces métalliques collées. Nos études n'ont donc pas été conduites au sein d'interconnexions électriques intégrées.

L'environnement de collage étudié dans notre étude induit une exposition systématique des surfaces à l'atmosphère ambiante. L'oxydation des couches métalliques et l'adsorption d'espèces surfaciques va entraîner le piégeage d'espèces au niveau de l'interface de collage. Les couches métalliques sont également encapsulées entre deux substrats dont les propriétés thermo-mécaniques sont très différentes.

BILAN

L'ensemble de cette configuration va nous conduire à définir diverses problématiques auxquelles nous chercherons à répondre tout au long de notre étude. De manière générale, nous allons nous questionner sur l'impact du procédé de collage direct sur le comportement des couches minces métalliques encapsulées. Plus précisément, nous aborderons les différents points suivants :

- **Le rôle de l'oxyde métallique piégé au niveau de l'interface de collage dans l'évolution des caractéristiques de l'assemblage.**
- **L'impact des autres matériaux présents dans les empilements, qu'ils soient sous la forme de couches ou de substrats.**
- **Les forces motrices utilisables dans le scellement de l'interface selon les différentes couches minces métalliques utilisées.**

Bibliographie

- [1] G. E. MOORE, « Cramming more components onto integrated circuits », *Electronics Magazine*, p. 4, 1965. 4
- [2] G. MOORE, « Progress in digital integrated electronics », in *Electron Devices Meeting, 1975 International*, vol. 21, p. 11–13, 1975. 4
- [3] INTEL, « Moore's Law 40th Anniversary », 2015. http://www.intel.com/pressroom/kits/events/moores_law_40th/ 5
- [4] D. GAN, *Thermal stress and stress relaxation in copper metallization for ULSI interconnects*. PhD Thesis, University of Texas, USA, 2005. 5
- [5] J. RYAN, R. GEFFKEN, N. POULIN et J. PARASZCZAK, « The evolution of interconnection technology at IBM », *IBM Journal of Research and Development*, vol. 39, no. 4, p. 371–381, 1995. 5
- [6] R. HOOFMAN, R. DAAMEN, V. NGUYENHOANG, J. MICHELON, L. G. GOSSET, V. ARNAL, J. de PONTCHARRA, F. GAILLARD, R. CALUWAERTS, C. BRUYNSERAEDE et G. BEYER, « Benefits and Trade-offs in Multi-Level Air Gap Integration », in *MRS Online Proceedings Library*, vol. 914, 2006. 5
- [7] L. G. GOSSET, A. FARCY, J. de PONTCHARRA, P. LYAN, R. DAAMEN, G. J. A. M. VERHEIJDEN, V. ARNAL, F. GAILLARD, D. BOUCHU, P. H. L. BANCKEN, T. VANDEWEYER, J. MICHELON, V. N. HOANG, R. J. O. M. HOOFMAN et J. TORRES, « Advanced Cu interconnects using air gaps », *Microelectronic Engineering*, vol. 82, p. 321–332, 2005.
- [8] R. GRAS, F. GAILLARD, D. BOUCHU, A. FARCY, E. PETITPREZ, B. ICARD, J. LE-DENMAT, L. PAIN, J. BUSTOS, P. HAUMESSER, P. BRUN, G. IMBERT, L. CLEMENT, C. BOROWIAK, M. RIVOIRE, C. EUVRARD, V. ARNAL, S. OLIVIER, S. MOREAU, M. MELLIER, T. CHEVOLLEAU, G. PASSEMARD et J. TORRES, « 300 mm Multi Level Air Gap Integration for Edge Interconnect Technologies and Specific High Performance Applications », in *International Interconnect Technology Conference (IITC)*, p. 196–198, 2008. 5
- [9] W. DAVIS, J. WILSON, S. MICK, J. XU, H. HUA, C. MINEO, A. SULE, M. STEER et P. FRANZON, « Demystifying 3d ICs : the pros and cons of going vertical », *IEEE Design Test of Computers*, vol. 22, p. 498–510, 2005. 6
- [10] R. ZHANG, K. ROY, C.-K. KOH et D. JANES, « Power trends and performance characterization of 3-dimensional integration for future technology generations », in *International Symposium on Quality Electronic Design*, p. 217–222, 2001. 6
- [11] P. GARROU, C. BOWER et P. RAMM, *Handbook of 3D Integration : Volume 1 - Technology and Applications of 3D Integrated Circuits*. John Wiley & Sons, 2011. 6
- [12] R. TADEPALLI et C. V. THOMPSON, « Formation of Cu–Cu interfaces with ideal adhesive strengths via room temperature pressure bonding in ultrahigh vacuum », *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 151919–151919–3, 2007. 6, 19
- [13] C. LAVIRON, B. DUNNE, V. LAPRAS, P. GALBIATI, D. HENRY, F. TOIA, S. MOREAU, R. ANCIANT, C. BRUNET-MANQUAT et N. SILLON, « Via first approach optimisation for Through Silicon Via

- applications », *in the 59th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, p. 14–19, 2009. 6
- [14] H. LI, E. LIAO, X. PANG, H. YU, X. YU et J. SUN, « Fast electroplating TSV process development for the via-last approach », *in the 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, p. 777–780, 2010. 6
- [15] M. ESASHI, « Wafer level packaging of MEMS », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, p. 073001, 2008. 7
- [16] A. GHISI, S. MARIANI, A. CORIGLIANO, G. ALLEGATO et L. OGGIONI, « A three-scale approach to the numerical simulation of metallic bonding for MEMS packaging », *Microelectronics Reliability*, vol. 54, p. 2039–2043, 2014. 7
- [17] J. FAN, D. F. LIM, L. PENG, K. H. LI et C. S. TAN, « Low Temperature Cu-to-Cu Bonding for Wafer-Level Hermetic Encapsulation of 3D Microsystems », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 14, p. H470–H474, 2011. 8
- [18] C. H. YUN, J. MARTIN, L. CHEN et T. J. FREY, « Clean and Conductive Wafer Bonding for MEMS », *ECS Trans.*, vol. 16, p. 117–124, 2008. 7, 8, 18
- [19] B. ASPAR, E. JALAGUIER, A. MAS, C. LOCATELLI, O. RAYSSAC, H. MORICEAU, S. POCAS, A. PAPON, J. MICHAUD et M. BRUEL, « Smart-Cut process using metallic bonding : Application to transfer of Si, GaAs, InP thin films », *Electronics Letters*, vol. 35, no. 12, p. 1024 –1025, 1999. 7, 8
- [20] N. ROUGER, J. WIDIEZ, L. BENAÏSSA, B. IMBERT, P. GONDCHARTON, B. LETOWSKI et J. CREBIER, « 3D Packaging for Vertical Power Devices », *in CIPS 2014*, 2014. 7, 8
- [21] L. BENAÏSSA, N. ROUGER, J. WIDIEZ, J. CREBIER, J. DAFONSECA, D. LAFOND, V. GAUDE et K. VLADIMIROVA, « A vertical power device conductive assembly at wafer level using direct bonding technology », *in the 24th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs (ISPSD)*, p. 77 –80, 2012. 7
- [22] T. BARON, D. GACHON, J. ROMAND, S. ALZUAGA, S. BALLANDRAS, J. MASSON, L. CATHERINOT et M. CHATRAS, « A pressure sensor based on a HBAR micromachined structure », *in Frequency Control Symposium (FCS)*, p. 361–364, 2010. 8
- [23] M. MASSENAT, « Circuits en couches minces - Couches minces traditionnelles », *Techniques de l'ingénieur*, Electronique, Cartes électroniques, p. 1–27, 2003. 9, 10, 11, 12
- [24] SEMATECH, « International Technology RoadMap for Semiconductors », 2013. Interconnects. 9
- [25] P. B. BARNA et M. ADAMIK, « Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models », *Thin Solid Films*, vol. 317, p. 27–33, 1998. 9, 10, 13
- [26] M. VOLMER et A. WEBER, « Keimbildung in übersättigten Gebilden », *Z. Phys. Chem.*, vol. 119, p. 277–301, 1926. 10
- [27] F. C. FRANK et J. H. v. d. MERWE, « One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory », *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 198, p. 205–216, 1949.

- [28] I. N. STRANSKI et L. KRASTANOW, « Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander », *Monatshefte für Chemie*, vol. 71, p. 351–364, 1937. 10
- [29] I. PETROV, P. B. BARNA, L. HULTMAN et J. E. GREENE, « Microstructural evolution during film growth », *Journal of Vacuum Science Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, p. S117–S128, 2003. 10, 13, 14
- [30] J.-L. REGOLINI, « Technologies de fabrications de la microélectronique - Opérations élémentaires », *Techniques de l'ingénieur*, Archives, Electronique, p. 1–26, 1991. 10
- [31] L. DI CIOCCIO, P. GUEGUEN, E. GROUILLER, L. VANDROUX, V. DELAYE, M. RIVOIRE, J. F. LUGAND et L. CLAVELIER, « Vertical metal interconnect thanks to tungsten direct bonding », in *the 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, p. 1359–1363, 2010. 10, 19
- [32] A. BILLARD et F. PERRY, « Pulvérisation cathodique magnétron », *Techniques de l'ingénieur*, TIB360DUO., m1654, 2012. 11
- [33] P. C. ANDRICACOS, C. UZOH, J. O. DUKOVIC, J. HORKANS et H. DELIGIANNI, « Damascene copper electroplating for chip interconnections », *IBM Journal of Research and Development*, vol. 42, p. 567–574, 1998. 12
- [34] V. CARREAU, *Contrôle microstructural du cuivre aux dimensions nanométriques : Application à la maîtrise de la résistivité des interconnexions en microélectronique*. PhD Thesis, University of Grenoble, France, 2008. 12
- [35] J. P. BARNES, V. CARREAU et S. MAITREJEAN, « ToF-SIMS imaging of Cl at Cu grain boundaries in interconnects for microelectronics », *Applied Surface Science*, vol. 255, p. 1564–1568, 2008.
- [36] K. KONDO, N. YAMAKAWA, Z. TANAKA et K. HAYASHI, « Copper damascene electrodeposition and additives », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 559, p. 137–142, 2002.
- [37] B. IM et S. KIM, « Effect of bath additives on copper electrodeposited directly on diffusion barrier for integrated silicon devices », *Thin Solid Films*, vol. 546, p. 263–270, 2013. 12
- [38] J. A. THORNTON et D. HOFFMAN, « Stress-related effects in thin films », *Thin Solid Films*, vol. 171, no. 1, p. 5–31, 1989. 12, 13
- [39] J. A. THORNTON, J. TABOCK et D. HOFFMAN, « Internal stresses in metallic films deposited by cylindrical magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 64, p. 111–119, 1979. 12
- [40] C. H. MA, J. H. HUANG et H. CHEN, « Residual stress measurement in textured thin film by grazing-incidence X-ray diffraction », *Thin Solid Films*, vol. 418, p. 73–78, 2002. 13
- [41] G. G. STONEY, « The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 82, p. 172–175, 1909. 13
- [42] B. A. MOVCHAN et A. V. DEMCHISHIN, « Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide », *Fiz. Met. Metalloved.*, vol. 28, no. 83, 1969. 13
- [43] J. V. SANDERS, « Chapter 1 - Structure of Evaporated Metal Films », in *Chemisorption and Reactions on Metallic Films* (J. R. ANDERSON, éd.), in *Physical Chemistry : A Series of Monographs*, vol. 1, p. 1–38, Academic Press, 1971.

- [44] J. A. THORNTON, « High Rate Thick Film Growth », *Annual Review of Materials Science*, vol. 7, no. 1, p. 239–260, 1977. 13, 14
- [45] C. GROVENOR, H. HENTZELL et D. SMITH, « The development of grain structure during growth of metallic films », *Acta Metallurgica*, vol. 32, no. 5, p. 773–781, 1984.
- [46] R. MESSIER, A. P. GIRI et R. A. ROY, « Revised structure zone model for thin film physical structure », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 2, p. 500–503, 1984. 13
- [47] F. J. HUMPHREYS et M. HATHERLY, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier, 2004. 15
- [48] J. M. E. HARPER et K. P. RODBELL, « Microstructure control in semiconductor metallization », *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 15, p. 763–779, 1997.
- [49] E. M. ZIELINSKI, R. P. VINCI et J. C. BRAVMAN, « The Influence of Strain Energy Minimization on Abnormal Grain Growth in Copper Thin Films », in *MRS Online Proceedings Library*, vol. 391, 1995.
- [50] C. V. THOMPSON, « Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films », *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, no. 1, p. 159–190, 2000. 15
- [51] A. I. H. COMMITTEE et D. L. OLSON, *ASM handbook : Welding, brazing, and soldering*. Vol. 6, ASM International, 1993. 15, 16
- [52] B. DERBY et E. R. WALLACH, « Theoretical model for diffusion bonding », *Metal Science*, vol. 16, p. 49–56, 1982. 15, 16
- [53] B. DERBY et E. R. WALLACH, « Diffusion bonds in copper », *J Mater Sci*, vol. 19, p. 3140–3148, 1984.
- [54] B. DERBY et E. R. WALLACH, « Diffusion bonding : development of theoretical model », *Metal Science*, vol. 18, p. 427–431, 1984.
- [55] A. HILL et E. R. WALLACH, « Modelling solid-state diffusion bonding », *Acta Metallurgica*, vol. 37, p. 2425–2437, 1989. 15
- [56] Y. TAKAHASHI, T. NAKAMURA et K. NISHIGUCHI, « Dissolution process of surface oxide film during diffusion bonding of metals », *J Mater Sci*, vol. 27, p. 485–498, 1992. 16
- [57] H. A. MOHAMED et J. WASHBURN, « Mechanism of Solid State Pressure Welding », *Weld. J.*, 1975. 16
- [58] R. DENTENEER, L. KRASSENBURG, J. BROM et M. BIGLARI, « Development of TLP joining technique for fabrication of vertical interconnections in TSV stacking », in *Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC)*, p. 1–4, sept. 2014. 16
- [59] R. WOLFFENBUTTEL et K. WISE, « Low-temperature silicon wafer-to-wafer bonding using gold at eutectic temperature », *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 43, no. 1–3, p. 223–229, 1994.
- [60] C. WANG et C. LEE, « An eutectic bonding technology at a temperature below the eutectic point », in *the 42nd Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, p. 502–507, 1992. 16

- [61] C. N. LIAO et C. T. WEI, « Effect of intermetallic compound formation on electrical properties of Cu/Sn interface during thermal treatment », *Journal of Elec Materi*, vol. 33, p. 1137–1143, 2004. 17
- [62] K. S. KIM, S. H. HUH et K. SUGANUMA, « Effects of intermetallic compounds on properties of Sn–Ag–Cu lead-free soldered joints », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 352, p. 226–236, 2003. 17
- [63] K. ZENG, R. STIERMAN, T.-C. CHIU, D. EDWARDS, K. ANO et K. N. TU, « Kirkendall void formation in eutectic SnPb solder joints on bare Cu and its effect on joint reliability », *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 024508, 2005. 17
- [64] S. R. CAIN, J. R. WILCOX et R. VENKATRAMAN, « A diffusional model for transient liquid phase bonding », *Acta Materialia*, vol. 45, p. 701–707, 1997. 17
- [65] A. SHIGETOU et T. SUGA, « Modified diffusion bond process for chemical mechanical polishing (CMP)-Cu at 150°C in ambient air », in *the 59th Electronic Components and Technology Conference, (ECTC)*, p. 365–369, 2009. 17
- [66] H. TAKAGI, K. KIKUCHI, R. MAEDA, T. R. CHUNG et T. SUGA, « Surface activated bonding of silicon wafers at room temperature », *Applied Physics Letters*, vol. 68, p. 2222–2224, 1996. 17, 18
- [67] MITSUBISHI, « Room Temperature Wafer Bonding Machine BOND MEISTER », 2013. https://www.mhi-global.com/products/detail/wafer_bonding_machine.html 17
- [68] V. ELECTRONIC, « EVG®810lt », 2014. http://www.evgroup.com/en/products/bonding/soi_bonding/evg810/ 17
- [69] T. SHIMATSU, R. H. MOLLEMA, D. MONSMA, E. G. KEIM et J. C. LODDER, « Metal bonding during sputter film deposition », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 16, no. 4, p. 2125–2131, 1998. 17, 18
- [70] T. SHIMATSU et M. UOMOTO, « Atomic diffusion bonding of wafers with thin nanocrystalline metal films », *Journal of Vacuum Science Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 28, p. 706 –714, 2010. 18
- [71] C. GUI, M. ELWENSPOEK, N. TAS et J. G. E. GARDENIERS, « The effect of surface roughness on direct wafer bonding », *Journal of Applied Physics*, vol. 85, p. 7448–7454, 1999. 18
- [72] Q.-Y. TONG et U. GÖSELE, *Semiconductor Wafer Bonding : Science and Technology*. Wiley, 1998. 19
- [73] H. MORICEAU, F. RIEUTORD, F. FOURNEL, L. DI CIOCCIO, C. MOULET, L. LIBRALESSO, P. GUEGUEN, R. TAIBI et C. DEGUET, « Low temperature direct bonding : An attractive technique for heterostructures build-up », *Microelectronics Reliability*, vol. 52, no. 2, p. 331–341, 2012. 18, 19
- [74] C. S. TAN, R. REIF, N. D. THEODORE et S. POZDER, « Observation of interfacial void formation in bonded copper layers », *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 201909–201909–3, 2005. 18
- [75] P. GONDCHARTON, F. BAUDIN, L. BENAÏSSA et B. IMBERT, « Mechanisms overview of Thermocompression Process for Copper Metal Bonding », in *MRS Proceedings*, vol. 1559, 2013. 18

- [76] Y. A. LI, R. W. BOWER et I. BENCUYA, « Low Temperature Copper to Copper Direct Bonding », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. Part 2, No. 9A/B, p. L1068–L1069, 1998. 18
- [77] K.-N. CHEN, A. FAN et R. REIF, « Microstructure examination of copper wafer bonding », *J. Electron. Mater.*, vol. 30, no. 4, p. 331–335, 2001. 18
- [78] C. TSAU, S. SPEARING et M. SCHMIDT, « Fabrication of wafer-level thermocompression bonds », *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 11, no. 6, p. 641–647, 2002.
- [79] J. YU, Y. WANG, R. L. MOORE, J.-Q. LU et R. J. GUTMANN, « Low-Temperature Titanium-Based Wafer Bonding Ti/Si, Ti/SiO₂, and Ti/Ti », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, p. H20–H25, 2007.
- [80] K. DIEST, M. J. ARCHER, J. A. DIONNE, Y.-B. PARK, M. J. CZUBAKOWSKI et H. A. ATWATER, « Silver diffusion bonding and layer transfer of lithium niobate to silicon », *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 092906–092906–3, 2008.
- [81] Y. ZHOU, S. SRIDHAR, K. MISHRA et D. KLOTZKIN, « Thermal compression wafer bonding of tungsten applied to fabrication of small-period tungsten woodpile structures », *Materials Letters*, vol. 64, no. 10, p. 1222–1225, 2010.
- [82] R. STRAESSLE, Y. PÉTREMAND, D. BRIAND et N. F. de ROOIJ, « Evaluation of Thin Film Indium Bonding at Wafer Level », *Procedia Engineering*, vol. 25, p. 1493–1496, 2011. 18
- [83] P. MORROW, C.-M. PARK, S. RAMANATHAN, M. KOBRINSKY et M. HARMES, « Three-dimensional wafer stacking via Cu-Cu bonding integrated with 65-nm strained-Si/low-k CMOS technology », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 27, p. 335–337, 2006. 18
- [84] B. SWINNEN, W. RUYTHOOREN, P. DE MOOR, L. BOGAERTS, L. CARBONELL, K. DE MUNCK, B. EYCKENS, S. STOUKATCH, D. SABUNCUOGLU TEZCAN, Z. TOKEI, J. VAES, J. VAN AELST et E. BEYNE, « 3d integration by Cu Cu thermocompression bonding of extremely thinned bulk Si die containing 10 um pitch through Si vias », in *Electron Devices Meeting, 2006. IEDM '06. International*, p. 1–4, 2006. 18
- [85] H. L. LEONG, *Quantitative analysis of the mechanical and electrical properties of Cu-Cu bonds for three-dimensional integrated circuits (3D ICs)*. PhD Thesis, Nanyang Technological University, Singapour, 2008. 18
- [86] Q.-Y. TONG, Q. GAN, G. FOUNTAIN, G. HUDSON et P. ENQUIST, « Low temperature bonding of silicon oxide covered wafers using diluted HF etching », *Applied Physics Letters*, vol. 85, p. 2762–2764, 2004. 19
- [87] Q. TONG, G. CHA, R. GAFITEANU et U. GOSELE, « Low temperature wafer direct bonding », *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 3, p. 29–35, 1994. 19
- [88] F. FOURNEL, H. MORICEAU, C. VENTOSA, L. LIBRALESSO, Y. L. TIEC, T. SIGNAMARCHEIX et F. RIEUTORD, « Low Temperature Wafer Bonding », *ECS Trans.*, vol. 16, p. 475–488, 2008. 19
- [89] C. VENTOSA, F. RIEUTORD, L. LIBRALESSO, C. MORALES, F. FOURNEL et H. MORICEAU, « Hydrophilic low-temperature direct wafer bonding », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 123524, 2008.
- [90] C. RAUER, F. RIEUTORD, J. M. HARTMANN, A.-M. CHARVET, F. FOURNEL, D. MARIOLLE, C. MORALES et H. MORICEAU, « Hydrophobic direct bonding of silicon reconstructed surfaces », *Microsyst Technol*, vol. 19, p. 675–679, 2013. 19

- [91] P. GUEGUEN, L. DI CIOCCIO, M. RIVOIRE, D. SCEVOLA, M. ZUSSY, A. M. CHARVET, L. BALLY, D. LAFOND et L. CLAVELIER, « Copper direct bonding for 3d integration », in *International Interconnect Technology Conference (IITC)*, p. 61–63, 2008. 19
- [92] P. GUEGUEN, L. D. CIOCCIO, P. GERGAUD, M. RIVOIRE, D. SCEVOLA, M. ZUSSY, A. M. CHARVET, L. BALLY, D. LAFOND et L. CLAVELIER, « Copper Direct-Bonding Characterization and Its Interests for 3d Integration », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, p. H772–H776, 2009. 19
- [93] F. BAUDIN, V. DELAYE, C. GUEDJ, N. CHEVALIER, D. MARIOLLE, B. IMBERT, J. M. FABBRI, L. D. CIOCCIO et Y. BRÉCHET, « Evaluation of Titanium Direct Bonding Mechanism », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, p. N115–N119, 2013.
- [94] L. DARGENT, Y. BOGUMILOWICZ, O. RENAULT, B. GHYSELEN, R. MADAR et L. CLAVELIER, « Direct bonding of silicon to platinum », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158, no. 3, p. H255–H260, 2011. 19
- [95] H.-J. K. LEE, A. KIM, J. JEON, D. KIM, K. WOO et B. PARK, « Influence of Interfacial Particles on Unbonded Area in Semiconductor Wafer Bonding : An Experimental Approach », *ECS Trans.*, vol. 50, p. 71–76, 2013. 19
- [96] O. VALLIN, K. JONSSON et U. LINDBERG, « Adhesion quantification methods for wafer bonding », *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 50, no. 4–5, p. 109–165, 2005. 20
- [97] D. GRIERSON et K. T. TURNER, « Characterization of Hysteresis of Surface Energy in Room-Temperature Direct Bonding Processes », *ECS Trans.*, vol. 33, p. 573–580, 2010. 20
- [98] Y. BERTHOLET, B. OLBRECHTS, B. LEJEUNE, J.-P. RASKIN et T. PARDOEN, « Molecular bonding aided by dissipative inter-layers », *Acta Materialia*, vol. 55, p. 473–479, 2007. 20, 24
- [99] R. TADEPALLI, *Characterization and requirements for Cu-Cu bonds for three-dimensional integrated circuits*. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, USA, 2007. 20, 21, 22
- [100] F. BAUDIN, *Contribution à l'étude des phénomènes mis en jeu par le collage direct à basse température de couches et oxydes métalliques*. PhD Thesis, University of Grenoble, France, 2013. 20
- [101] T. YOUNG, « An Essay on the Cohesion of Fluids », *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 95, p. 65–87, 1805. 20
- [102] T. FERRACIN, C. LANDIS, F. DELANNAY et T. PARDOEN, « On the determination of the cohesive zone properties of an adhesive layer from the analysis of the wedge-peel test », *International Journal of Solids and Structures*, vol. 40, no. 11, p. 2889–2904, 2003. 20
- [103] M. LANE, R. H. DAUSKARDT, A. VAINCHTEIN et H. GAO, « Plasticity contributions to interface adhesion in thin-film interconnect structures », *Journal of Materials Research*, vol. 15, no. 12, p. 2758–2769, 2000. 23
- [104] V. TVERGAARD et J. W. HUTCHINSON, « Toughness of an interface along a thin ductile layer joining elastic solids », *Philosophical Magazine A*, vol. 70, no. 4, p. 641–656, 1994. 20
- [105] M. BRACCINI, « Adhérence aux interfaces : couplage physico-chimie/mécanique », 2009. *Habilitation à diriger des recherches*. 21

- [106] K. N. CHEN, S. M. CHANG, L. C. SHEN et R. REIF, « Investigations of strength of copper-bonded wafers with several quantitative and qualitative tests », *Journal of Elec Materi*, vol. 35, p. 1082–1086, 2006. 22
- [107] P. G. CHARALAMBIDES, J. LUND, A. G. EVANS et R. M. McMEEKING, « A Test Specimen for Determining the Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces », *J. Appl. Mech*, vol. 56, p. 77–82, 1989. 22, 23
- [108] W. P. MASZARA, G. GOETZ, A. CAVIGLIA et J. B. MCKITTERICK, « Bonding of silicon wafers for silicon on insulator », *Journal of Applied Physics*, vol. 64, p. 4943–4950, 1988. 23
- [109] P. GILLIS et J. J. GILMAN, « Double Cantilever Cleavage Mode of Crack Propagation », *Journal of Applied Physics*, vol. 35, p. 647–658, 1964. 23
- [110] F. FOURNEL, L. CONTINNI, C. MORALES, J. DA FONSECA, H. MORICEAU, F. RIEUTORD, A. BARTHELEMY et I. RADU, « Measurement of bonding energy in an anhydrous nitrogen atmosphere and its application to silicon direct bonding technology », *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 104907, 2012. 24
- [111] F. BAUDIN, L. D. CIOCCIO, V. DELAYE, N. CHEVALIER, J. DECHAMP, H. MORICEAU, E. MARTINEZ et Y. BRÉCHET, « Direct bonding of titanium layers on silicon », *Microsyst Technol*, p. 1–7, 2012. 24
- [112] Y. BEILLARD, *Étude de l'intégration du collage direct cuivre/oxyde pour l'élaboration d'une architecture 3D-SIC*. PhD Thesis, University of Grenoble, France, 2015. 25
- [113] R. TAIBI, *Intégration 3D haute densité : comportement et fiabilité électrique d'interconnexions métalliques réalisées par collage direct*. PhD Thesis, University of Grenoble, France, 2012. 25

2 | Configuration initiale à température et atmosphère ambiante – Étude de l’adhésion des couches minces métalliques

Sommaire

2.1	État de l’art de l’adhésion métal-métal	36
2.1.1	Motivations de l’étude	36
2.1.2	Techniques de mesures de l’adhésion	37
2.2	Fabrication et caractérisation des structures d’étude	39
2.2.1	Réalisation des empilements	39
2.2.2	Propriétés surfaciques avant la mise en contact	40
2.2.3	Caractérisations du travail d’adhésion	41
2.3	Évaluation de la qualité des assemblages	44
2.3.1	Défectuosité des structures assemblées	44
2.3.2	Mesure des propriétés d’adhésion des différentes couches métalliques	44
2.3.3	Adhésion et type de liaisons mis en jeu	47
2.4	Étude morphologique des couches collées à RT	50
2.5	Conclusion	53
	Bibliographie	55

Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre 1, différentes techniques de collage direct sont utilisées en fonction des propriétés des surfaces à assembler. Il est ainsi possible de tirer avantage des faibles valeurs de rugosité surfacique afin d'obtenir l'adhésion de couches minces métalliques à RT et sous atmosphère ambiante.

Ce chapitre sera centré autour de l'étude de la configuration initiale du collage métal-métal au moment de la mise en contact : l'adhésion des surfaces. Après avoir brièvement retracé l'état de l'art antérieur relatif à l'adhésion des surfaces métalliques, nous détaillerons le protocole de mesure utilisé afin de comparer les travaux d'adhésion de divers couches métalliques. Le comportement de ces différentes configurations en adhésion sera mis en relation avec les propriétés d'oxydation et de contamination des surfaces à l'air ambiant. L'un des buts de cette étude est de distinguer différents régimes de liaisons entre les surfaces assemblées parmi les diverses forces inter-moléculaires et covalentes agissant aux échelles nanométriques considérées.

2.1 | État de l'art de l'adhésion métal-métal

2.1.1 | Motivations de l'étude

Le collage direct métal-métal est un procédé utilisé pour créer un lien à la fois mécanique et électrique entre des couches actives de composants fabriquées au sein de couches semiconductrices [1]. L'un des principaux challenges technologiques relatif à l'amélioration de ce procédé est d'abaisser au maximum la température de réalisation afin de conserver une interconnexion verticale la plus fiable et performante possible.

Comme nous l'avons déjà développé dans notre état de l'art relatif aux diverses techniques de collage direct métal-métal, deux principales approches peuvent être distinguées. Elles diffèrent par l'atmosphère lors de la mise en contact des surfaces et la température permettant d'obtenir le contact métal-métal recherché. Les collages peuvent ainsi être réalisés :

- **Sous ultra-vide** (*Ultra High Vacuum* – UHV – en termes anglophones). Le but de cette technique est de limiter l'oxydation et la contamination des surfaces avant leur mise en contact. La gamme de température de procédé optimale rapportée pour divers métaux est comprise entre RT et 150°C [2, 3].
- **Sous atmosphère ambiante ou inerte**. L'oxydation native ou les étapes d'activation de surfaces conduisent à la création systématique d'un oxyde métallique surfacique [1]. Ce sont donc ces couches riches en O qui sont mises en contact dans la configuration initiale à RT [4, chap 3]. De l'énergie supplémentaire doit ensuite être apportée au système afin de gérer cette phase oxydée interfaciale. Cette énergie peut prendre la forme d'une pression uniaxiale de part et d'autre de l'assemblage et/ou d'un recuit post-collage [5–7]. Selon les métaux utilisés, la gamme de température de procédé optimale publiée est comprise entre 200 et 800°C [8, 9].

Diverses variantes de l'approche du collage sous UHV ont été publiées. L'une d'elle consiste en l'utilisation de procédé de bombardements ioniques *in-situ* permettant d'abraser physiquement les surfaces de leur oxyde natif et/ou de leur éventuelle contamination organique libérant des liaisons pendantes alors disponibles pour le collage des surfaces [10]. Ce procédé rapporté pour la première fois par SUGA *et al.* est plus connu sous le nom de *Surface Activated Bonding* (SAB) en termes anglophones [11]. Les

faibles pressions résiduelles dans la chambre de collage limitent la réoxydation des surfaces activées par les étapes de bombardement. L'obtention du contact métal-métal à RT dans le cadre de l'utilisation de couches de Cu bombardées par un faisceau d'Ar est illustrée par la section MET en figure 2.1(a).

Une autre variante a récemment été rapportée par SHIMATSU *et al.*, montrant l'obtention de contacts métal-métal à RT dans diverses configurations mettant en jeu des couches de Al, Au, Ag, Cu, Co, Ni, Pt, Ti, Ru, Fe, Cr, Mo et Ta [12]. Les collages sont réalisés dans un bâti de dépôt physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition* – PVD – en termes anglophones) muni d'un manipulateur permettant de coller directement les surfaces sans remise à l'air. La démonstration technologique n'a cependant été faite que pour des substrats de petits diamètres (25 et 50 mm). La figure 2.1(b) montre la morphologie de couches de Cu collées par cette méthode. L'interface de collage originelle n'est plus visible et des macles de grains traversant les deux couches métalliques initiales peuvent être repérées (lignes rouges pointillées sur la figure 2.1(b)).

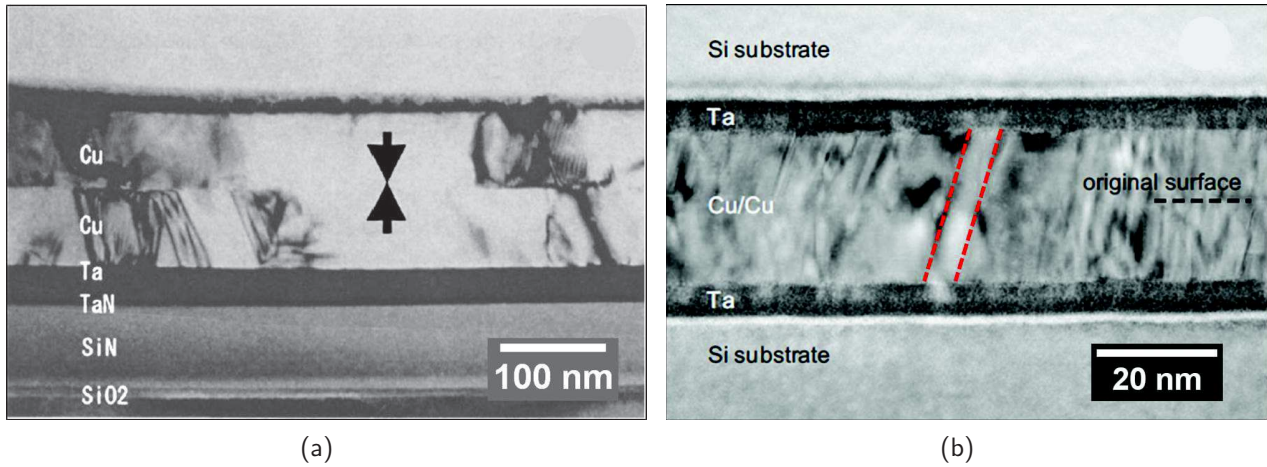


Fig. 2.1 – Section MET de couches de Cu collées selon différentes techniques sous UHV (a) Collage SAB à RT sous UHV après bombardement ionique Ar [10] (b) Collage direct à RT dans le bâti de dépôt après pulvérisation de la couche [12]

Le collage sous atmosphère ambiante est beaucoup plus intéressant industriellement parlant. Si l'approche sous UHV nécessite des pompes turbomoléculaires et tertiaires à piège de Ti [13], le collage à l'atmosphère peut être quant à lui initié manuellement à l'aide d'un stylet à l'atmosphère de la salle blanche. Le procédé à l'air ambiant est moins coûteux et plus facile à mettre en œuvre (pour les grands diamètres notamment).

La présence de l'oxyde surfacique a souvent été désignée par la littérature comme dégradant l'efficacité du collage direct métal-métal [2, 14–16]. Cependant, aucune caractérisation quantitative à l'échelle du substrat n'a encore permis d'évaluer cet effet. Nous allons donc chercher à définir une grandeur physique permettant de qualifier le collage de surfaces métalliques dans leur configuration initiale : le travail d'adhésion Γ_a .

2.1.2 | Techniques de mesures de l'adhésion

Nous allons distinguer dans ce chapitre deux types de grandeurs représentatives de l'adhésion et l'adhérence des surfaces : le travail d'adhésion Γ_a et le travail de séparation Γ_c . La première grandeur

représente le travail des forces mises en jeu dans le rapprochement des surfaces lors de leur mise en contact. La seconde quantité correspond au travail à fournir au système pour séparer les deux surfaces déjà collées. Elle correspond à l'énergie de fracture G_c et sera notée Γ_c tout au long de ce chapitre reprenant ainsi les notations de la littérature. GRIERSON et TURNER ont été les premiers à distinguer clairement ces deux quantités en montrant en particulier l'existence d'une hystérèse dans le cadre du collage de surfaces de SiO_2 [17].

Divers travaux antérieurs portent plus spécifiquement sur les interactions existantes entre deux surfaces métalliques. PETHICA, PASHLEY et TABOR ont étudié l'adhésion métal-métal sous UHV [18, 19]. Leur protocole expérimental est basé sur l'utilisation d'une pointe métallique de W de $1\ \mu\text{m}$ de rayon de contact chargée sous différentes pressions mécaniques sur une surface de Ni (111). Ils montrent ainsi que des surfaces métalliques désoxydées et exemptes de contamination conduisent à la création de liaisons de fortes intensités. Une hystérèse entre la phase de compression et de traction a été détectée lors de ces tests et attribuée à la déformation plastique des matériaux au niveau du point de contact. Leur bâti UHV étant également équipé d'une ligne de gaz O_2 , ils ont également montré que la présence d'oxyde sur les surfaces (à partir de plusieurs monocouches d'O) limite l'intensité des forces attractives et rend le contact plus élastique.

TADEPALLI *et al.* ont présenté des résultats similaires en utilisant le mode *pull-off* d'un microscope à force atomique (*Atomic Force Microscopy* – AFM – en termes anglophones) sous UHV [20]. Ce mode de mesure a été adapté afin d'évaluer le travail d'adhérence Cu-Cu sous différentes atmosphères pour des températures comprises entre RT et 300°C . Les auteurs ont fait interagir une pointe AFM recouverte d'une couche de Cu avec une couche de Cu déposée sur un substrat de Si. Ils montrent ainsi que les surfaces « propres » de Cu permettent l'obtention du contact métal-métal dès RT. En effet, la valeur de $3\ \text{J.m}^{-2}$ mesurée (figure 2.2) est environ égale à $2\gamma_{\text{Cu}} - \gamma_{\text{GB}}$ (selon l'équation 1.5 de YOUNG-DUPRÉ) avec γ_{Cu} et γ_{GB} respectivement l'énergie de surface du Cu $\sim 1,8\ \text{J.m}^{-2}$ et son énergie de joint de grain $\sim 0,32\ \gamma_{\text{Cu}}$ [21]. Les surfaces oxydées doivent quant à elles être chauffées à 300°C pour obtenir des valeurs similaires.

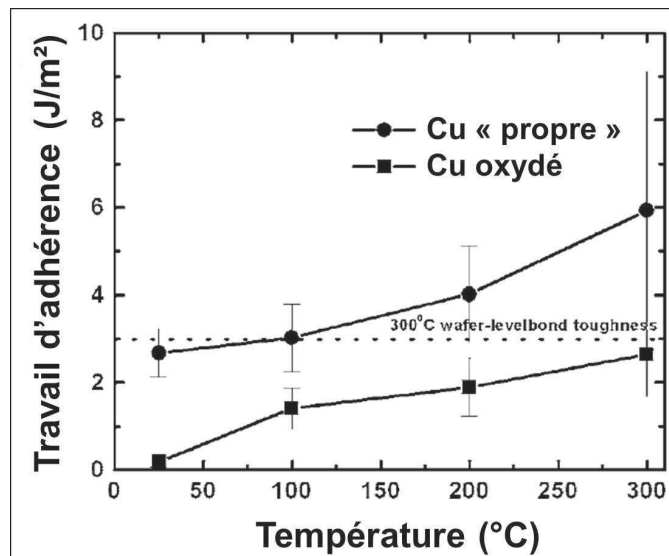


Fig. 2.2 – Travail d'adhérence de surfaces de Cu-Cu évaluée par le mode *pull-off* d'un AFM sous différentes atmosphères dans la gamme de température de RT à 300°C [20]

La principale limitation de ces différentes techniques est le caractère local des adhésions mesurées. L'utilisation de pointes AFM [20] ou de poutres de microsystèmes électromécaniques (*MicroElectro-Mechanical Systems* – MEMS – en termes anglophones) [17, 22, 23] nous renseigne sur les propriétés de surfaces de l'ordre de grandeur de la centaine de micromètres carrés. Puisque nous cherchons à caractériser l'adhésion à l'échelle du substrat, nous avons adapté la méthode de MASZARA par insertion de lame [24] afin de « bloquer » la propagation du front de collage en accord avec des résultats préliminaires obtenus récemment sur le collage de surfaces de SiO₂ [25]. La mise en œuvre de cette technique appliquée à notre étude spécifique des couches métalliques sera détaillée dans la partie 2.2.3 suivante.

2.2 | Fabrication et caractérisation des structures d'étude

Le but de ce chapitre est l'étude de la configuration initiale du collage direct métal-métal à l'atmosphère ambiante. Puisque les propriétés d'oxydation et de contamination des métaux sont différentes, différents couches métalliques ont été collées et caractérisées utilisant un protocole original adapté des techniques classiques de mesure de la tenue mécanique des assemblages.

2.2.1 | Réalisation des empilements

Tous les substrats utilisés dans ce chapitre sont des substrats de Si orientés selon le plan (100), de 200 mm de diamètre et faiblement dopés p. Ces substrats ont été nettoyés selon la séquence bien connue de l'industrie de la microélectronique dite *RCA cleaning* en termes anglophones [26]. A l'issue de ce traitement, les surfaces de Si présentent un oxyde fin surfacique dit « chimique » de 0,8 nm d'épaisseur environ [27]. Les substrats sont ensuite introduits dans un bâti de pulvérisation PVD. Toutes les structures étudiées dans ce chapitre sont des tri-couches composés de 5 nm de Ti, de 10 nm du métal d'intérêt et de la couche éventuelle d'oxyde métallique. Cette dernière peut-être obtenue par voie native, humide ou déposée. Les surfaces ne sont pas exposées à l'air ambiant entre les différentes étapes de dépôt et sont transférées directement d'une chambre à l'autre sous vide secondaire. La couche de Ti est utilisée comme couche d'adhérence à la couche de métal sur l'oxyde natif de Si [28].

La table 2.1 montre les empilements et les paramètres utilisés pour chacune des six structures réalisées dans ce chapitre. Les dépôts de Au, Cu, Pt et W ont été obtenus par pulvérisation PVD d'une cible de métal pur à l'aide un plasma d'Ar. La couche de WO_x est obtenue par la technique de *reactive-PVD* par pulvérisation d'une cible de W à l'aide d'un plasma composé d'un mélange d'Ar et de O₂¹. Toutes les étapes de dépôt (sous-couche, métal et oxyde métallique) ont été réalisées à RT afin d'éviter tout phénomène d'interdiffusion dans le système [29]. Une variante supplémentaire a été réalisée pour la configuration mettant en jeu les couches de Cu avec une étape de nettoyage supplémentaire avant collage de type brossage (*scrubber* en termes anglophones). Ce nettoyage est utilisé habituellement après les étapes de polissage afin d'éliminer les particules résiduelles d'abrasif et les résidus chimiques d'inhibiteurs de corrosion. A l'issue de ce traitement, les surfaces sont fortement hydrophiles et comportent une fine couche oxydée de 0,2 nm d'épaisseur environ [30, 31].

Toutes les surfaces ont été exposées trente minutes à l'atmosphère de la salle blanche avant leur mise en contact. Deux assemblages de chaque structure ont été réalisés pour mettre en œuvre les deux types de mesures proposées dans la partie 2.2.3 suivante. Le collage est réalisé à RT à l'air ambiant après une initiation du front de collage manuelle par stylet. Les épaisseurs des couches métalliques utilisées

1. Le détail du procédé d'obtention de cette couche sera développé plus en détail dans le chapitre 5

Structure	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
Empilement final	Si (substrat) Ti 5 nm Au 10 nm	Si (substrat) Ti 5 nm Cu 10 nm	Si (substrat) Ti 5 nm Cu 10 nm	Si (substrat) Ti 5 nm Pt 10 nm	Si (substrat) Ti 5 nm W 10 nm	Si (substrat) Ti 5 nm W 10 nm WO _x 5 nm
Nettoyage avant collage	Non	Non	Oui	Non	Non	Non
Rugosité	RMS 0,28 nm PV 1,2 nm	RMS 0,46 nm PV 5,9 nm	RMS 0,50 nm PV 8,5 nm	RMS 0,22 nm PV 1,9 nm	RMS 0,45 nm PV 4,1 nm	RMS 0,28 nm PV 2,9 nm
Hydrophilie	40°	12°	3°	49°	5°	3°
Collage	Au-Au	Cu-Cu	CuO _x -CuO _x	Pt-Pt	W-W	WO _x -WO _x

Tab. 2.1 – Tableau récapitulatif des structures étudiées dans le chapitre 2

permettent la visualisation du front de collage par une caméra infrarouge (IR) avec un contraste satisfaisant.

2.2.2 | Propriétés surfaciques avant la mise en contact

Il est connu que les propriétés adhésives des surfaces sont impactées par leur propriétés topologiques et physico-chimiques [32]. Les surfaces des couches minces métalliques mises en œuvre dans ce chapitre ont ainsi été caractérisées avant collage. La technique de microscopie à force atomique AFM a ainsi été mise en œuvre en mode *tapping*. Cette caractérisation est basée sur l'interaction entre une pointe et la surface de l'échantillon. Dans ce mode de mesure, la pointe est mise en résonance et oscille au-dessus de la surface. La fréquence d'oscillation est fonction de la hauteur des aspérités rencontrées. La pointe est ensuite déplacée dans le plan afin d'obtenir des scans de plusieurs micromètres de largeur.

Les scans AFM de taille $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de chacune des surfaces sont présentés sur la figure 2.3. Les valeurs statistiques de rugosité RMS et PV sont rapportées sur cette même figure ainsi que dans la table 2.1. Tous les films ont une morphologie similaire en nanograins avec une taille de grain moyenne de 10 nm environ. Les deux surfaces de Cu comportent des défauts profonds de quelques nanomètres de profondeur et de 50 nm de diamètre environ (figures 2.3(b) et 2.3(c)). Ces défauts peuvent être liés à la faible épaisseur déposée qui peut être proche de l'épaisseur critique pour laquelle la couche devient continue dans le régime de pulvérisation à faible puissance employée pour l'élaboration de cette couche [33] (partie 1.2.1). L'aspect "marbré" de la surface de W (figure 2.3(e)) sera discuté plus en détail dans le chapitre 5. Les valeurs de rugosité mesurées sur toutes les surfaces sont à priori compatibles avec le collage direct des surfaces si l'on se réfère à la limite de rugosité de 0,65 nm RMS publiée dans le cadre du collage hydrophile de surfaces de SiO₂ [32].

Le caractère hydrophile des surfaces a été évalué par la technique de l'angle de goutte à l'eau. Une goutte de quelques microlitres est déposée sur la surface à l'aide d'une seringue. Une caméra permet de mesurer l'angle au niveau du point triple solide-liquide-gaz en bord de goutte. Cette grandeur est représentative de la facilité avec laquelle les molécules d'eau s'adsorbent en surface [34]. Les valeurs obtenues sur nos surfaces exposées à l'air ambiant pendant trente minutes après la sortie du bâti

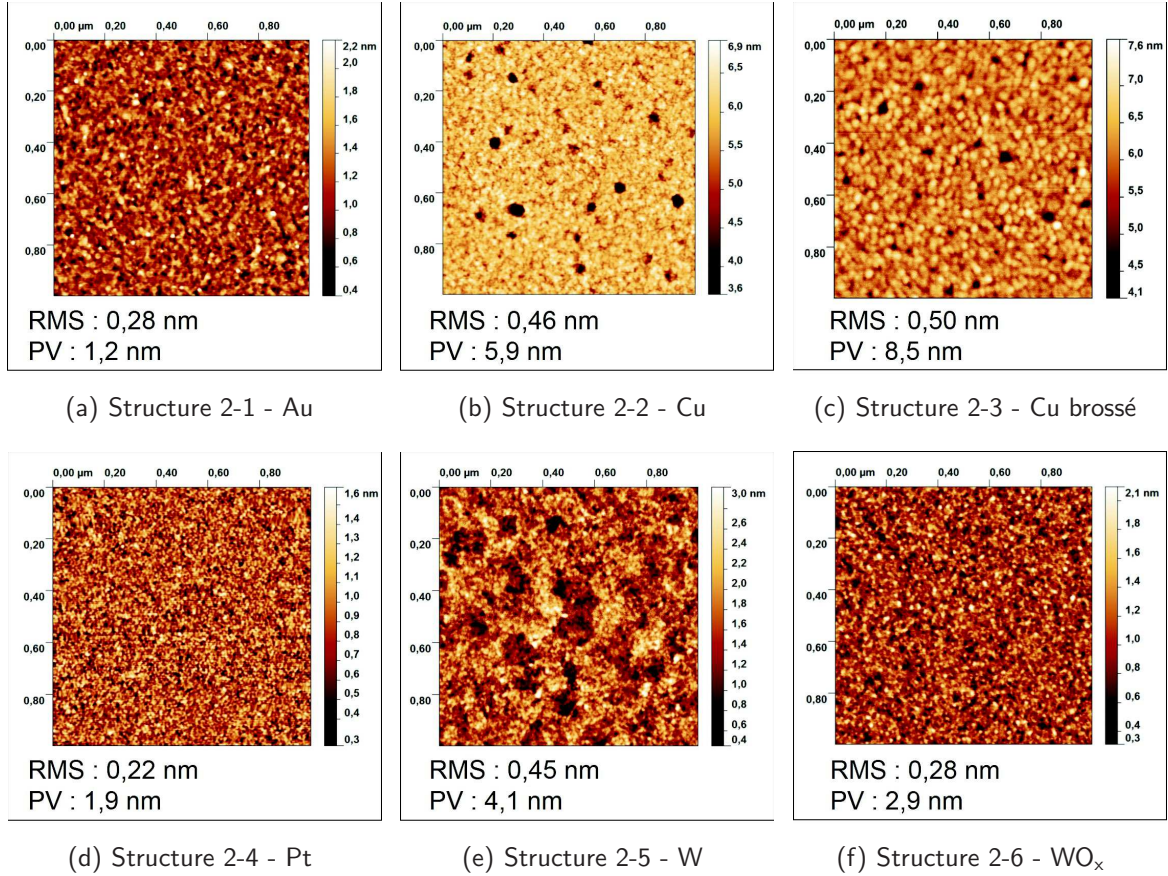


Fig. 2.3 – Scans AFM de taille $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ des surfaces mises en contact dans ce chapitre

de dépôt sont détaillées dans la table 2.1. A titre indicatif, une surface de Si est considérée comme hydrophile pour des angles inférieurs à 10° et hydrophobe pour des angles supérieurs à 75° [35].

2.2.3 | Caractérisations du travail d'adhésion

Le travail d'adhésion Γ_a a été mesuré selon deux différentes méthodes. La première approche est basée sur l'étude du front de collage développée par RIEUTORD *et al.* [36]. La dynamique du collage est modélisée en considérant le flux d'air chassé entre les deux substrats lors de la mise en contact des surfaces. La vitesse de propagation du front de collage est considérée comme constante à travers la totalité de l'assemblage. La force motrice à la fermeture constitue le travail d'adhésion que l'on cherche à extraire. Les auteurs proposent l'équation suivante reliant le travail d'adhésion Γ_a à la vitesse du front de collage U :

$$\Gamma_a = \left[\frac{U}{\Lambda^{\frac{1}{2}}} \frac{\eta \cdot t^{\frac{3}{4}}}{\frac{1}{9} \cdot A^{\frac{3}{4}}} \left(\frac{E}{1 - \nu^2} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^{\frac{4}{5}} \quad (2.1)$$

avec A est une constante représentative de la courbure des substrats,

E est le module d'Young des substrats en Pa,

ν le ratio de Poisson des substrats,

t est l'épaisseur des substrats en m,

Λ est le libre parcours moyen d'une molécule dans l'air en m,

η est la viscosité de l'air en Pa.s.

Constante	Valeur
A	0,95
E	$1,3 \cdot 10^{11}$ Pa
ν	0,29
t	$7,25 \cdot 10^{-4}$ m
Λ	$5 \cdot 10^{-8}$ m
η	$1,86 \cdot 10^{-5}$ Pa.s

Tab. 2.2 – Constantes fixées dans l'équation 2.1 permettant d'extraire le travail d'adhésion Γ_a à partir de la vitesse du front de collage U issues de [36]

La table 2.2 présente les valeurs constantes fixées dans l'équation 2.1. Afin de vérifier le choix de ces différentes valeurs, le calcul a été réalisé pour notre référence de collage Si-Si hydrophile pour laquelle une vitesse de 20 mm.s^{-1} est classiquement mesurée. En bon accord avec les résultats publiés [25, 36], un travail d'adhésion d'environ 80 mJ.m^{-2} est calculé en utilisant l'équation 2.1.

La mesure de la vitesse U est possible grâce à un dispositif expérimental adapté comprenant notamment une caméra IR permettant la capture de 25 images par seconde. La figure 2.4 montre une succession de quatre images capturées à différentes durées depuis l'initiation du collage par stylet (visible en bord d'assemblage sur la figure 2.4(a)). La différence de contraste entre la zone collée (plus sombre) et non collée (plus claire) est clairement visible.

Ce modèle a récemment été implémenté par NAVARRO *et al.* traitant les phases transitoires du procédé de collage [37, chap 2]. Les auteurs proposent d'ajouter une condition aux limites dépendante du travail d'adhésion Γ_a des surfaces durant la phase de propagation du front d'onde. La méthode de mesure de la vitesse du front d'onde a également été améliorée permettant d'apprécier les déplacements du substrat supérieur en dehors du plan du substrat. Ces développements n'ont pas été utilisés dans notre étude mais seront considérés lors de la discussion de nos mesures.

La seconde technique utilisée dans ce chapitre est inspirée de la technique d'insertion de lame décrite pour la première fois dans le contexte du collage direct de substrats par MASZARA *et al.* [24]. Contrairement à l'approche traditionnelle, la lame est pré-placée entre les deux substrats. Le collage est initié au point diamétralement opposé à la lame [25]. Le front de collage va être stoppé par la contrainte d'espacement des deux substrats imposée par la lame. Cette technique sera nommée « l'arrêt sur lame » dans la suite du chapitre. La figure 2.5 montre schématiquement le principe de la mesure. L'imagerie IR est à nouveau utilisée pour détecter le front lorsque celui-ci est stoppé. La mesure de la longueur décollée permet ainsi de remonter au travail d'adhésion Γ_a mis en jeu lors de la propagation du front de collage à l'aide de la formule d'EL-ZEIN [38].

Cette méthode a été reprise et adaptée récemment par NAVARRO *et al.* en utilisant le dépôt d'un

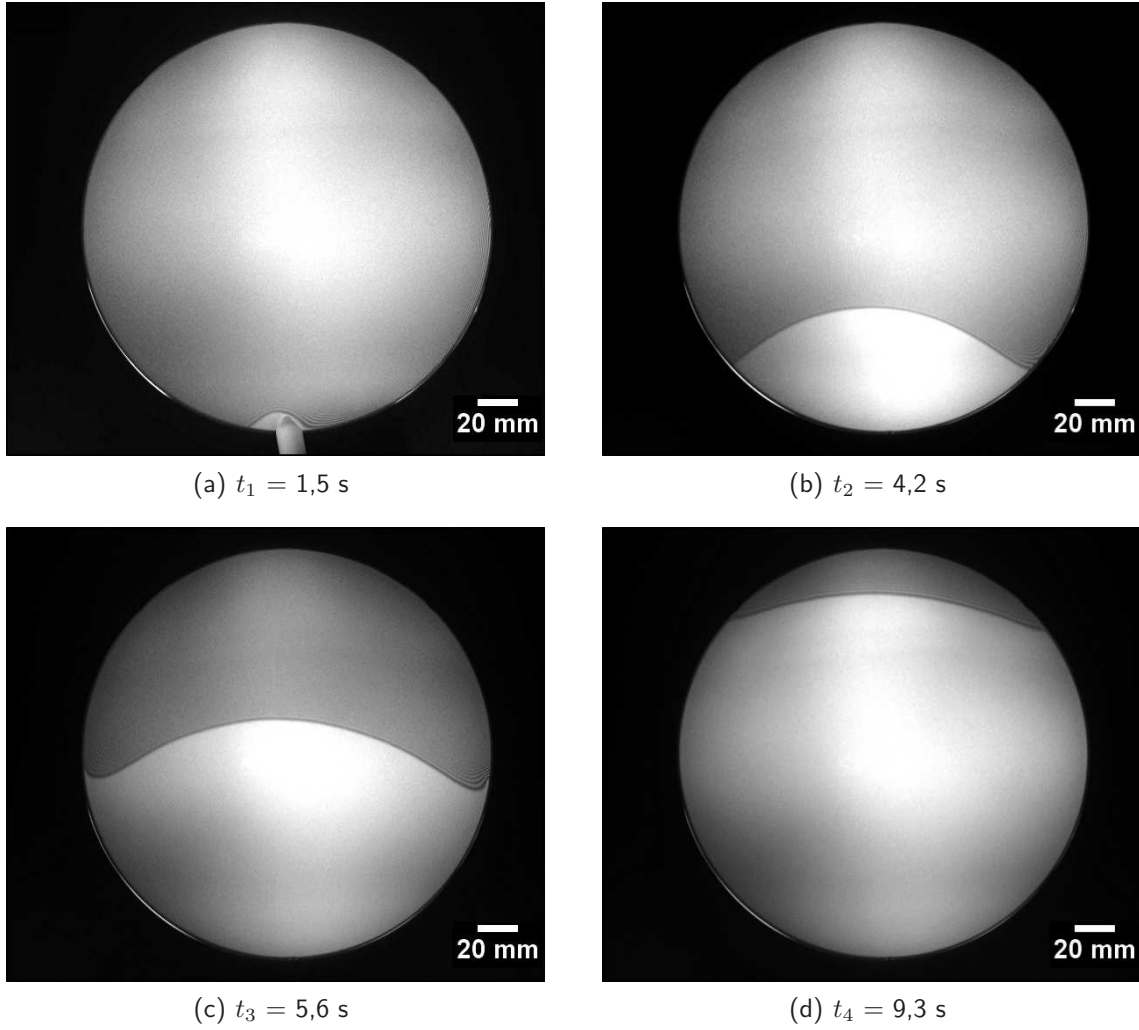


Fig. 2.4 – Clichés IR de la propagation du front de collage dans le cas d'un collage hydrophile Si-Si sur substrats de 200 mm de diamètre

cordon de polymère sur la surface de l'un des substrats assemblés [37, chap 4]. La mesure de la déformation verticale des substrats causée par le piégeage de ce cordon à l'interface de collage permet d'obtenir une estimation du travail d'adhésion Γ_a . Devant les difficultés technologiques associées à la mise en place de cette technique, nous n'utiliserons que la méthode de « l'arrêt sur lame » dans ce chapitre.

L'énergie de fracture Γ_c est évaluée par la méthode classique DCB d'insertion de lame. De la même manière, la formule d'EL-ZEIN permet de relier la longueur décollée à la grandeur physique Γ_c [38]. Des poutres de 10 mm de largeur sont découpées dans l'assemblage puis stockées deux semaines à RT avant la mesure. Afin d'évaluer la capacité de la structure 2-1 à se renforcer rapidement, une mesure de DCB a été réalisée juste après le test d'arrêt sur lame en renfonçant celle-ci dans l'assemblage (figure 2.5). Ceci conduit classiquement à un recul du front de collage caractéristique d'un décollement de test DCB classique [25].

Du fait de la limitation en résolution latérale de la caméra IR équipée d'une optique donnée dans la détection des défauts de collage inférieurs à $250 \mu\text{m}$ [39], des analyses par microscope acoustique (*Scanning Acoustic Microscopy* – SAM – en termes anglophones) ont été réalisées. L'utilisation d'un

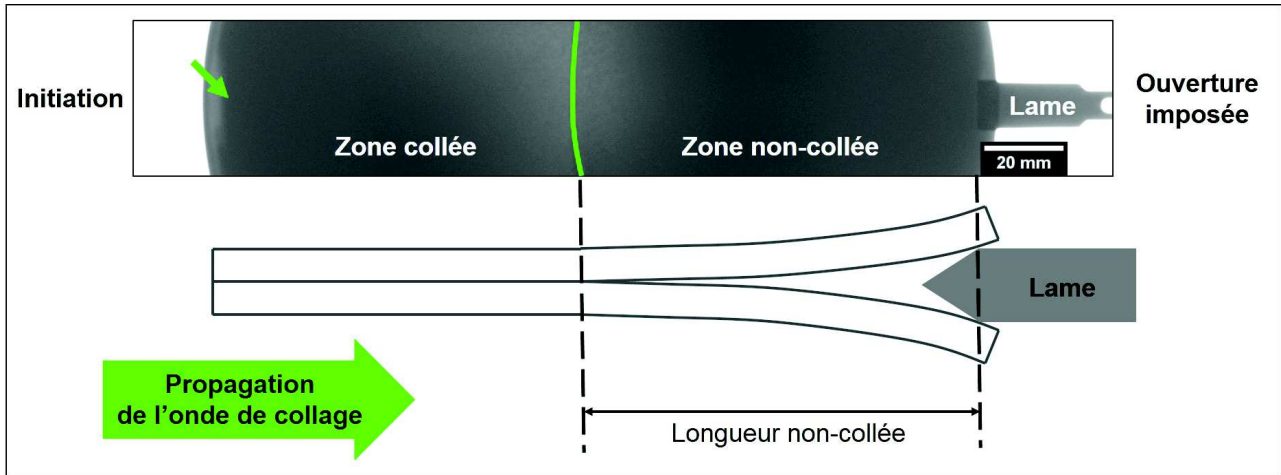


Fig. 2.5 – Cliché IR et représentation schématique de la mesure de travail d'adhésion Γ_a par un arrêt du front de collage sur lame

transducteur de 230 MHz permet la détection de défauts de plusieurs dizaines de micromètres [40]. La morphologie des structures 2-1, 2-2 et 2-4 a été observée après stockage à RT par la technique de Microscopie Électronique à Transmission (MET). Afin de faciliter le prélèvement de la lame mince, les substrats supérieurs des assemblages ont été amincis mécaniquement². Une attention toute particulière a été accordée à la limitation de la température lors de la préparation de la lame évitant ainsi les éventuelles évolutions morphologiques des couches de collage.

2.3 | Évaluation de la qualité des assemblages

2.3.1 | Défectuosité des structures assemblées

La figure 2.6 montre les scans SAM après la mise en contact des surfaces des structures consacrées à la méthode de mesure dynamique du travail d'adhésion. La morphologie des défauts de collage observée est classiquement attribuée à la présence de particules certainement déposées lors des étapes de manipulation des substrats avant collage [41]. La mesure du travail de séparation étant réalisée sur des poutres découpées dans les assemblages, une attention toute particulière a été accordée au choix des échantillons en dehors de ces zones non collées.

2.3.2 | Mesure des propriétés d'adhésion des différentes couches métalliques

Les deux techniques d'évaluation du travail d'adhésion ont été mises en œuvre sur les structures 2-1 à 2-6 (table 2.1 page 40)³. La table 2.3 présente les vitesses de front de collage mesurées U , le travail d'adhésion $\Gamma_a(vitesse)$ déduit de l'équation 2.1, le travail d'adhésion mesuré par la technique d'arrêt sur lame $\Gamma_a(lame)$ et le travail de séparation Γ_c pour les différentes configurations étudiées. Les incertitudes reportées pour chacune de nos valeurs prennent en compte une erreur de 2 mm.s⁻¹ dans l'évaluation de la vitesse U et de 1 mm lors de la mesure des longueurs non-collées ou décollées. Les valeurs publiées pour chacune de ces grandeurs dans le cadre du collage hydrophile Si-Si sont également présentées à titre de comparaison [25, 36]. En accord avec cette référence, nous pouvons noter que les valeurs des travaux d'adhésion obtenus par les deux méthodes concordent pour les structures 2-1, 2-2, 2-5 et 2-6.

2. Le protocole de préparation des lames minces sera exposé en détail dans la partie 4.2.5 page 115

3. Ces résultats seront prochainement publiés dans [42]

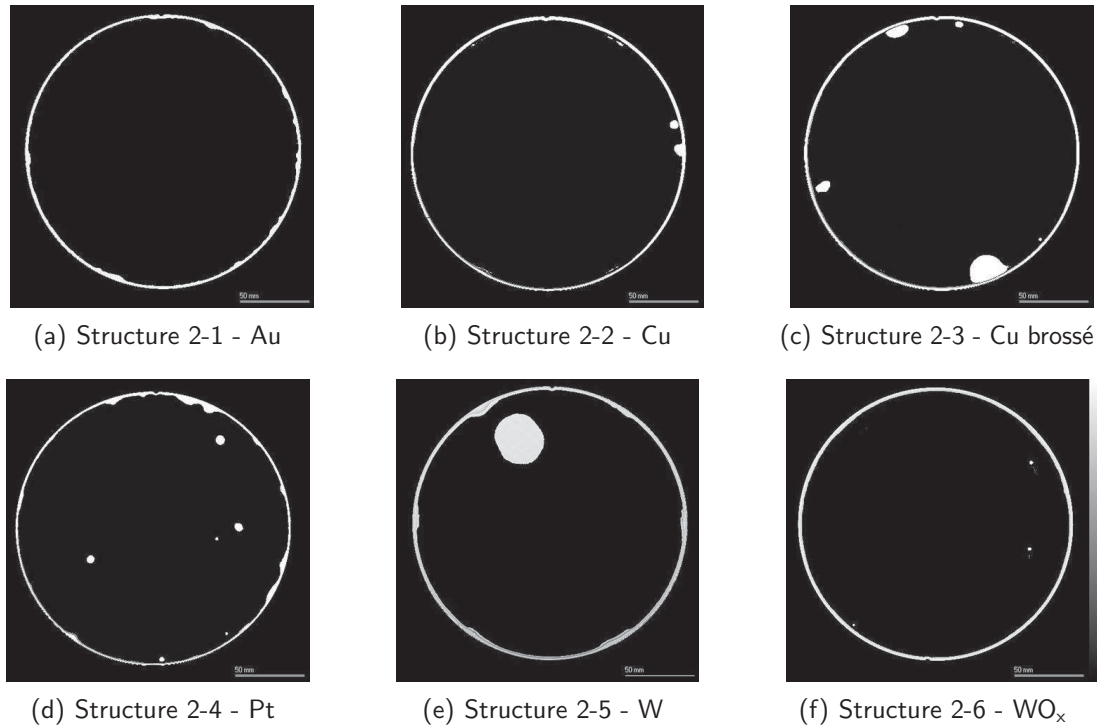


Fig. 2.6 – Scans SAM des structures collées mettant en jeu différentes couches métalliques. Les zones blanches ne sont pas collées

Pour les deux dernières configurations mettant en jeu les couches de Cu brossées et de Pt, la valeur $\Gamma_a(vitesse)$ semble surestimée. En effet, de très faibles valeurs ($< 10 \text{ mJ.m}^{-2}$) ont été appréciées par la mesure avec « arrêt sur lame » alors que l'étude dynamique du front de collage donne des valeurs d'un ordre de grandeur supérieur. L'estimation du travail d'adhésion par l'équation 2.1 peut être remise en question. Effectivement, nous pouvons penser que lorsque les forces attractives mises en jeu sont très faibles, le modèle de RIEUTORD *et al.* est mis en défaut et ne prévoit plus avec certitude la dynamique du front de collage. L'implémentation du modèle de NAVARRO *et al.* couplée à des expérimentations supplémentaires pourraient être menées afin de confirmer cette hypothèse relative aux faibles valeurs d'adhésion. Dans la suite de ce chapitre, notre discussion sera principalement basée sur les résultats obtenus par la technique de « l'arrêt sur lame » que nous considérons comme une technique d'appréciation plus directe du travail d'adhésion Γ_a . Cette dernière ne nécessite pas de passer par l'intermédiaire d'un modèle dont certaines hypothèses restent très fortes.

La forte valeur de Γ_c mesurée pour la structure 2-1 utilisant des couches de Au est strictement supérieure à la résilience du Si [43]. Ainsi, la fracture initiée par l'insertion de la lame dans tous les échantillons testés a conduit à la fracture de l'un des deux substrats de Si. En accord avec la littérature [44], nous pouvons donc en déduire que le travail de séparation des deux surfaces est supérieur à la résilience du Si monocristallin. Suite à ces observations, d'autres expérimentations ont été menées afin d'évaluer la cinétique du phénomène de ce fort renforcement. Réutilisant le dispositif utilisé pour évaluer $\Gamma_a(lame)$ (figure 2.5), la lame a été repoussée dans l'assemblage pour effectuer le test DCB classique exactement trois secondes après « l'arrêt sur lame ». De façon surprenante, le front de collage ne bouge pas sous cette sollicitation mécanique en ouverture. La valeur de Γ_c augmente alors jusqu'à atteindre des valeurs d'environ 6 J.m^{-2} . La figure 2.7 montre les clichés IR de l'assemblage après « l'arrêt sur lame » et après avoir repoussé la lame dans l'assemblage.

Structures	Vitesse de front U	$\Gamma_a(vitesse)$	$\Gamma_a(lame)$	Γ_c
Structure 2-1 Au-Au	$150 \pm 2 \text{ mm.s}^{-1}$	$398 \pm 7 \text{ mJ.m}^{-2}$	$338 \pm 27 \text{ mJ.m}^{-2}$	$\geq 4500 \text{ mJ.m}^{-2}$
Structure 2-2 Cu-Cu	$15 \pm 2 \text{ mm.s}^{-1}$	$66 \pm 7 \text{ mJ.m}^{-2}$	$40 \pm 8 \text{ mJ.m}^{-2}$	$1397 \pm 140 \text{ mJ.m}^{-2}$
Structure 2-3 Cu-Cu brossé	$2.5 \pm 2 \text{ mm.s}^{-1}$	$13 \pm 9 \text{ mJ.m}^{-2}$	$\leq 1 \text{ mJ.m}^{-2}$	$1080 \pm 105 \text{ mJ.m}^{-2}$
Structure 2-4 Pt-Pt	$16 \pm 2 \text{ mm.s}^{-1}$	$59 \pm 7 \text{ mJ.m}^{-2}$	$6 \pm 2 \text{ mJ.m}^{-2}$	$95 \pm 98 \text{ mJ.m}^{-2}$
Structure 2-5 W-W	$14 \pm 2 \text{ mm.s}^{-1}$	$61 \pm 8 \text{ mJ.m}^{-2}$	$68 \pm 5 \text{ mJ.m}^{-2}$	$183 \pm 15 \text{ mJ.m}^{-2}$
Structure 2-6 $\text{WO}_x - \text{WO}_x$	$30 \pm 2 \text{ mm.s}^{-1}$	$108 \pm 7 \text{ mJ.m}^{-2}$	$107 \pm 7 \text{ mJ.m}^{-2}$	$292 \pm 28 \text{ mJ.m}^{-2}$
Référence Si-Si hydrophile	20 mm.s^{-1}	80 mJ.m^{-2}	85 mJ.m^{-2}	165 mJ.m^{-2}

Tab. 2.3 – Valeurs de vitesse du front de collage, travaux d'adhésion et de travaux de séparation pour les structures 2-1 à 2-6 étudiées dans ce chapitre. *Les valeurs de la littérature sont également reportées* [25, 36]

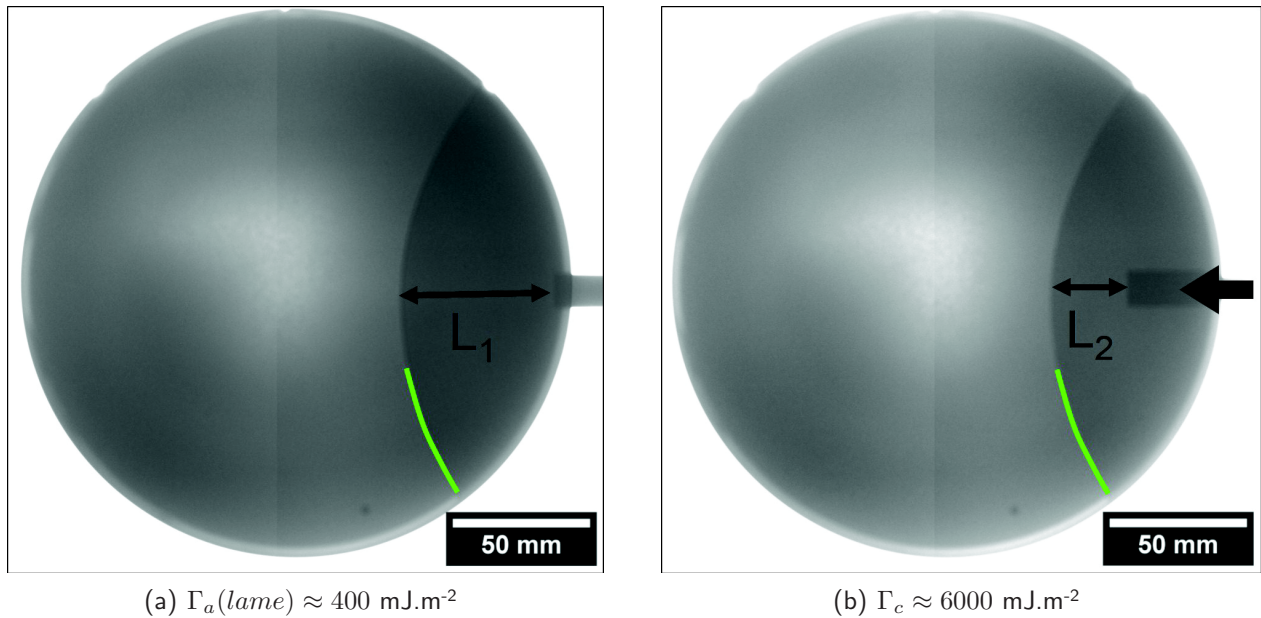


Fig. 2.7 – Clichés IR de l'arrêt sur lame réalisé sur la structure 2-1 (a) Juste après l'arrêt du front de collage sur la lame (b) Après avoir repoussé la lame dans l'assemblage. *Les longueurs non-collées sont repérées sur les deux images*

2.3.3 | Adhésion et type de liaisons mis en jeu

Ce qui différencie notre étude des résultats déjà publiés sur le collage de couches minces métalliques à RT [11, 12], c'est le fait d'exposer nos surfaces à l'atmosphère ambiante entre la sortie du bâti de pulvérisation PVD et la mise en contact. Pendant ce temps, les propriétés des surfaces métalliques vont évoluer suite aux possibles interactions avec les espèces présentes dans l'atmosphère de stockage.

De nombreuses études ont été menées sur l'oxydation des surfaces métalliques à basse température notamment pour des températures inférieures ou égales à 30°C [45–48]. Il a ainsi été montré que la probabilité d'adsorption d'une molécule frappant la surface du métal est proche de l'unité [49]. De plus, l'utilisation de bûts UHV couplée à des analyses de diffraction d'électrons lents (*Low Energy Electron Diffraction* – LEED – en termes anglophones) a permis de déterminer le nombre de monocouches d'oxyde métallique créées spontanément sur plusieurs métaux dans les premiers instants d'une exposition à l'air [45]. Des données thermodynamiques telles que les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ de différentes phases d'oxyde ont également été rapportées [48]. La table 2.4 présente ces différentes grandeurs issues de la littérature pour les quatre métaux considérés dans ce chapitre ainsi que pour l'Al et le Si à titre de comparaison.

Métal	Phase oxydée	Nombre de monocouches d'oxyde formées spontanément	Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$
Au	Au ₂ O ₃	Traces [50]	- 13 kJ.mol ⁻¹ [51]
Cu	Cu ₂ O	4 à 6 [45]	- 169 kJ.mol ⁻¹ [52]
Pt	PtO ₂	$\frac{1}{2}$ [45]	- 80 kJ.mol ⁻¹ [53]
W	WO ₃	$\frac{1}{2}$ [45]	- 843 kJ.mol ⁻¹ [54]
Al	Al ₂ O ₃	2 à 3 [45]	- 1676 kJ.mol ⁻¹ [52]
Si	SiO ₂	$\frac{1}{2}$ [45]	- 911 kJ.mol ⁻¹ [52]

Tab. 2.4 – Données morphologiques et thermodynamiques issues de la littérature : Nombres de couches formées spontanément en surfaces de métaux lors de l'exposition à l'air ambiant et enthalpies de formations de différentes phases métalliques oxydées

Ces données sont très intéressantes à comparer avec les travaux d'adhésion mesurés lors de la mise en contact de nos surfaces métalliques. Nous pouvons noter que quatre à six couches se créent spontanément lors de l'exposition des surfaces de Cu à l'air ambiant (comportement similaire à celui de l'Al). Aucune couche d'oxyde continue n'est obtenue pour aucun des trois autres métaux. Tous les oxydes métalliques n'ont pas la même « facilité thermodynamique » à se former. En effet, plus la valeur absolue de $\Delta_f H^0$ est élevée, plus il est facile de former le composé considéré. Ceci est particulièrement bien illustré pour le cas de l'Al qui est un métal connu pour s'oxyder extrêmement facilement. Nous pouvons ainsi distinguer parmi nos métaux d'étude l'Au et le Pt ne s'oxydant pas facilement et pouvant être considéré comme des métaux « nobles » (dernière colonne de la table 2.4).

Si nous considérons maintenant la littérature relative à l'obtention de l'adhésion des surfaces lors

du procédé de collage direct, il a été montré que, dans le cas de surfaces de Si, ce phénomène est la conséquence de l'équilibre de deux types de forces [55, 56] :

- **Les forces attractives.** Ce sont des forces de courte portée de type inter-moléculaires dans la configuration considérée [57]. Dans le cadre du collage de surfaces de Si, un distinguo est habituellement fait entre le collage de surfaces hydrophiles et hydrophobes [35]. De façon pratique, ces variantes sont obtenues par des étapes de nettoyage différentes qui ne laissent pas le même type de terminaisons chimiques en surface des substrats. Seules les forces de van der Waals agissent dans le cas hydrophobe, alors que des liaisons typées « ponts hydrogène » s'ajoutent pour la variante hydrophile [25].
- **Les forces répulsives.** Ce sont des forces mécaniques liées à la déformation élastique des aspérités des surfaces mises en contact [58]. Nous comprenons donc que, plus les aspérités sont hautes, plus le point d'équilibre sera difficile à obtenir puisque les forces attractives sont de courte portée. Ceci explique la limite de rugosité constatée dans le cadre de collage de surfaces de SiO₂ hydrophiles [32].

Puisque la caractérisation de la topologie de nos surfaces par AFM a montré que les valeurs rugosités étaient globalement inférieures ou égales à 0,5 nm RMS (figure 2.3), les différences de travaux d'adhésion entre les structures ne peuvent être attribuées qu'aux forces attractives entrant en ligne de compte dans chacun des systèmes.

Inspirés par la distinction classiquement faite dans le cadre de collage de surfaces de Si, nous avons mesuré l'hydrophilie des surfaces par la technique d'angle de goutte (table 2.1). Nous pouvons considérer que les structures 2-2, 2-3 et 2-5 et 2-6 contenant des couches de Cu et de W ont un comportement hydrophile. Les travaux d'adhésion $\Gamma_a(lame)$ mesurés sont du même ordre de grandeur (table 2.3) ; ce qui pourrait confirmer que les liaisons agissant dans ces collages sont similaires. Ceci pourrait expliquer le fait qu'une couche d'oxyde se forme pendant le stockage des surfaces avant collage en accord avec les valeurs de $\Delta_f H^0$ favorable à leur formation (dernière colonne de la table 2.4). Le régime de forces attractives mises en jeu serait alors la somme des contributions des liaisons de van der Waals et des « ponts hydrogènes ».

Les structures 2-4 et 2-6 ont spécialement été imaginées afin de créer des oxydes surfaciques, respectivement par voie chimique et déposée, afin de comparer leur comportement avec ceux obtenus nativement. Aucune différence de comportement significative n'est constatée dans le cas du W et du WO_x (structures 2-5 et 2-6 table 2.3) alors que les deux structures comprenant du Cu ne possèdent pas les mêmes propriétés en adhésion. Des expérimentations supplémentaires sont nécessaires afin de mieux comprendre ces différences. Cependant, nous pouvons formuler des hypothèses notamment sur la phase d'oxyde de cuivre créée par le brossage qui peut-être différente de celle créée nativement et posséder des propriétés adhésives différentes [59]. L'étape de brossage dégrade également les propriétés de planéité des surfaces avec la présence de trous d'une dizaine de nanomètres de profondeur dans la couche si l'on se réfère aux valeurs PV de rugosité (figure 2.3(c)). Cette topologie du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche pourrait perturber la propagation du front de collage à travers l'assemblage et diminuer le travail d'adhésion lors de la propagation du front de collage.

Les valeurs de Γ_c sont globalement supérieures à celles de $\Gamma_a(lame)$ mesurées dans toutes les configurations (table 2.3). Ceci peut être attribué à différents phénomènes :

- Nous avons déjà développé dans la partie 2.1 que la caractérisation du contact métal-métal sous UHV présentait une hystérèse suivant le protocole de mesure utilisé par PETHICA, PASHLEY et TABOR [18, 19]. Ceci est dû à la contribution de la déformation plastique possible des métaux qui doit également prise en compte en configuration de films minces [60]. Au niveau atomique, les simulations numériques de contacts métal/métal démontrent des effets demouillage et de transferts d'atomes entre les surfaces pouvant également expliquer cette hystérèse [61].
- Dans le cas de matériaux non ductiles dans un régime élastique lors de l'adhésion des surfaces à RT, FOURNEL *et al.* proposent un mécanisme de création de liaisons covalentes à RT pouvant expliquer ce saut de valeur [25].
- Dans le cas spécifique de surfaces de Cu hydrophiles collées après activation CMP, DI CIOCCIO *et al.* ont montré que l'eau piégée au niveau de l'interface de collage pouvait réagir et oxyder les couches de Cu lors d'un stockage des structures à RT [62]. La création de cette couche d'oxyde interfaciale peut être associée à la création de liaisons covalentes et renforce la tenue mécanique des assemblages.

Pour les structures hydrophiles 2-2 et 2-3, nous pouvons penser que ce dernier phénomène est prédominant dans le saut de valeur observé. Ainsi, les deux structures comprenant des couches de Cu possèdent des valeurs de Γ_c semblables après stockage des assemblages à RT. L'hydrophilie initiale similaire reflète des quantités semblables de molécules d'eau adsorbées puis piégées lors de la mise en contact conduisant, par la suite, à une oxydation au niveau de l'interface de collage équivalente. Le chapitre 3 suivant sera consacré spécifiquement à l'étude de l'impact de différents paramètres sur ce renforcement par oxydation métallique dans le cas du collage de couches de Cu.

Le saut de valeur pour les structures 2-5 et 2-6 concernant les couches de W est plus faible que dans le cas du Cu (table 2.3). Ceci peut être expliqué par la faible évolution des premières couches d'oxyde de tungstène à l'ambiante comparée à celle des couches d'oxyde de cuivre [45]. Cependant, le saut reste significatif et du même ordre de grandeur que la référence de Si-Si hydrophile. Un mécanisme de renforcement par création de liaisons covalentes à RT peut-être également envisageable pour ces couches de métaux et oxydes réfractaires.

En ce qui concerne les métaux « nobles » Au et Pt (structures 2-1 et 2-4), deux comportements peuvent être distingués. Bien que l'oxydation des surfaces ne puisse être considérée dans ces deux cas, nous devons prendre en compte une autre source de dégradation de l'adhésion : la contamination organique des surfaces [63, 64]. En effet, le Pt est très couramment utilisé dans le domaine de la catalyse hétérogène, notamment du fait de sa très forte réactivité chimique avec l'hydrogène et les composés organiques [6, 65]. La saturation de la surface de Pt par ces contaminants peut conduire à la faible valeur de $\Gamma_a(lame)$ mesurée (table 2.3). La mesure d'angle de goutte nous confirmant la nature hydrophobe de la surface (terminaisons H), seules les forces de van der Waals de faible intensité permettent la fermeture [66].

Le cas de l'Au se démarque largement des autres métaux puisque, dans nos conditions expérimentales, il ne semble pas comporter d'oxydes surfaciques ou contaminants adsorbés en surface. Les fortes valeurs de Γ_a et Γ_c mesurées semblent montrer que d'autres liaisons sont mises en interaction dans le collage de la structure 2-1 (table 2.3). Nous pouvons ainsi penser que des liaisons métalliques se

forment entre les deux surfaces à RT. L'intensité des forces en jeu est beaucoup plus forte que celle des liaisons inter-moléculaires classiquement considérées à RT [57].

Afin de confirmer nos différentes hypothèses issues de la mesure des travaux d'adhésion et de séparation des différentes configurations collées, la morphologie des interfaces et des couches de collage a été observée par la technique MET.

2.4 | Étude morphologique des couches collées à RT

Les techniques de mesures macroscopiques telles que la dynamique du front de collage, l'arrêt sur lame ou le test DCB permettent de formuler des hypothèses sur le régime des liaisons mises en jeu dans chacune des structures assemblées à RT sous atmosphère ambiante. L'observation des interfaces de collages par la technique MET permet quant à elle de confirmer post-collage les mécanismes agissants dans les structures.

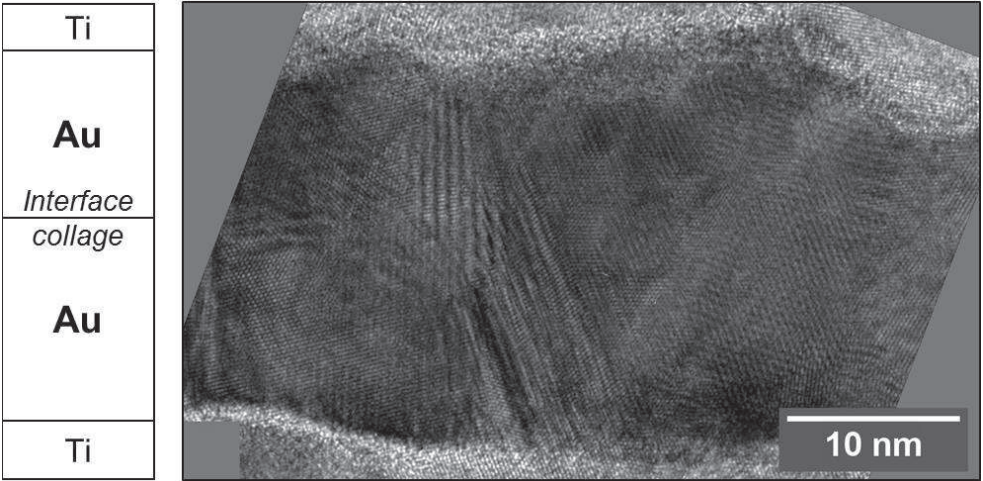
La figure 2.8 montre les trois sections MET en mode haute résolution des structures 2-1, 2-2 et 2-4 mettant en jeu respectivement des couches de Au, de Cu et de Pt. Dans le cas de la structure 2-1 (figure 2.8(a)), aucune interface de collage n'est visible et les deux couches de Au ne sont plus discernables. Aucun résidu d'adsorbat n'est observé sur la largeur de cette coupe. Des grains occupent la totalité de l'épaisseur montrant que des phénomènes de recristallisation et de croissance de grains ont eu lieu à RT. Le même type de comportement a déjà été rapporté sur des couches de Au collées sous UHV directement après dépôt [12]. L'observation morphologique confirme bien nos hypothèses de formation de liaisons métalliques dans nos conditions expérimentales rendant des phénomènes de recristallisation et croissance de grains possibles dès la mise en contact des surfaces à RT⁴.

La structure 2-2 concernant les couches de Cu montre elle aussi la morphologie attendue (figure 2.8(b)). Une couche cristalline d'oxyde de cuivre continue sépare les deux couches de Cu collées. L'épaisseur de cette couche est d'environ 4 nm, ce qui est en accord avec les résultats publiés par DI CIOCCIO *et al.* [62]. A droite sur la section MET, un renflement, visible dans la couche inférieure, est rempli d'oxyde de cuivre après le stockage à l'ambiante (désigné par une flèche sur la figure 2.8(b)). Nous pouvons supposer qu'il correspond au type de dépressions visibles sur le scan AFM présenté en figure 2.3(b).

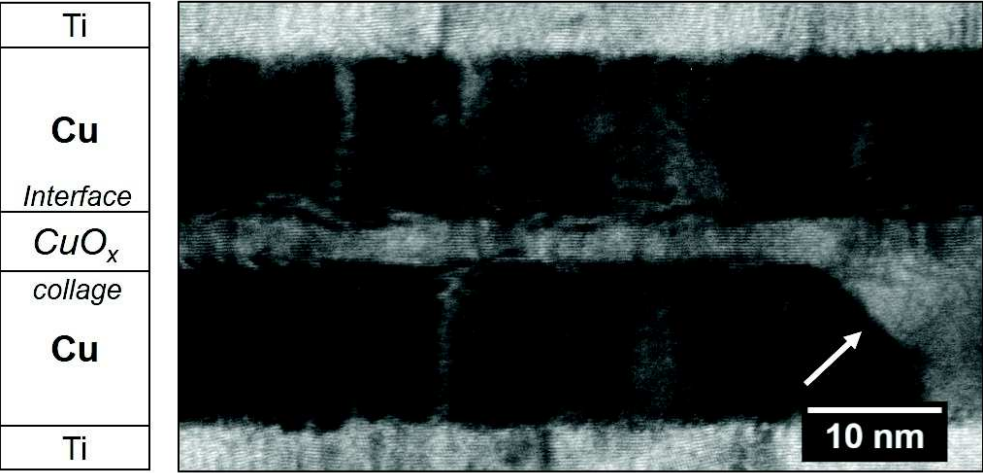
La figure 2.8(c) montre le collage des couches de Pt de la structure 2-4. Aucune phase d'oxyde n'est détectée au niveau de l'interface de collage, ce qui corrobore le faible renforcement de la structure après assemblage. L'interface de collage est toujours visible, mais aucun résidu d'adsorbat n'est détecté dans ce mode d'imagerie MET spécifique. Des vides de matière semblent être observés, principalement au niveau des joints triples des grains et au niveau de l'interface de collage (repérés par des flèches sur la figure 2.8(c)).

C'est pourquoi, des analyses complémentaires ont été menées en utilisant le mode d'imagerie STEM-HAADF (*Scanning Transmission Electron Microscopy - High Angle Annular Dark Field* en termes anglophones) permettant d'obtenir un contraste dépendant du numéro atomique Z des éléments chimiques présents. La figure 2.9 montre les clichés des deux structures 2-2 et 2-4. La structure contenant des couches de Cu comporte une phase oxydée, au niveau de l'interface de collage et au niveau de certaines dépressions présentes dans la couche, apparaissant plus sombre dans ce mode d'imagerie

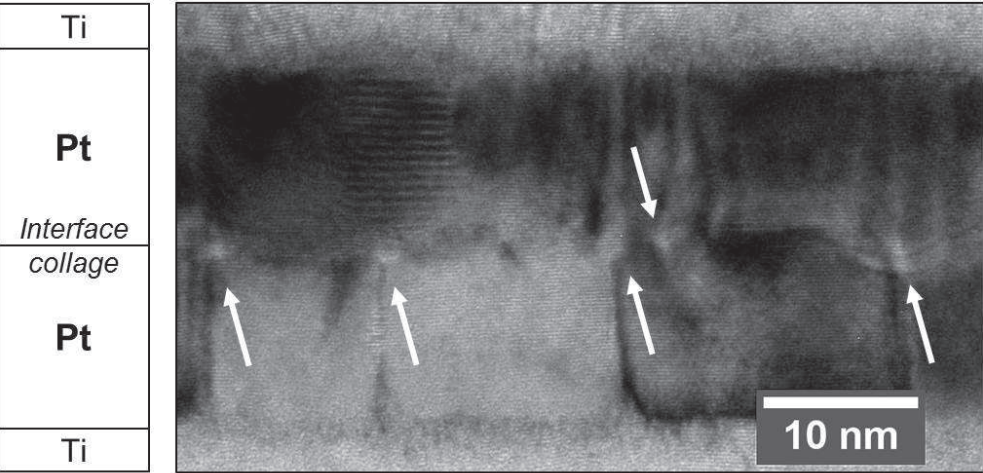
4. Ces développements ont fait l'objet d'un dépôt de brevet français [67]



(a) Structure 2-1 - Au



(b) Structure 2-2 - Cu



(c) Structure 2-4 - Pt

Fig. 2.8 – Section MET en mode haute résolution des structures 2-1, 2-2 et 2-4 collées à RT sous atmosphère ambiante

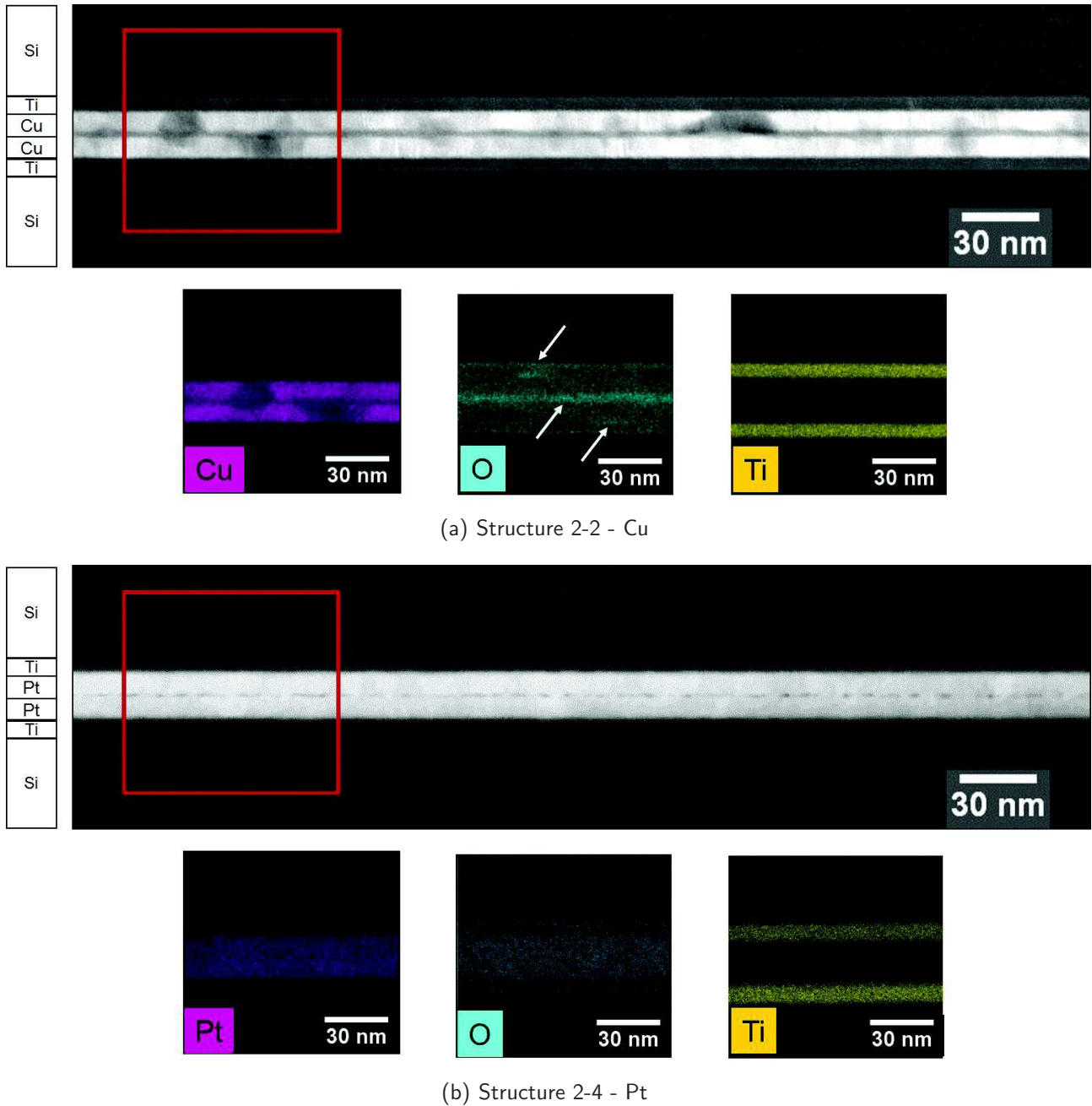


Fig. 2.9 – Clichés STEM-HAADF et *mapping* EDX des structures 2-2 et 2-4 collées à RT et sous atmosphère ambiante. Les flèches désignent les zones les plus riches en O au sein de la structure 2-2

spécifique (figure 2.9(a)). De même, les adsorbats que nous désignons comme responsables de la faible adhésion et adhérence des couches de Pt sont détectés par différence de contraste au niveau de l'interface de collage (figure 2.9(b)).

Des analyses chimiques complémentaires par analyse dispersive en énergie (*Energy Dispersive X-ray spectrometry* – EDX – en termes anglophones) ont permis d'établir des cartographies (*mapping* en termes anglophones) selon les différents éléments Cu, Pt, Ti et O sur les sections des structures 2-2 et 2-4 (figure 2.9). La phase cristalline moins dense séparant les deux couches de Cu de la structure 2-2 contient bien du Cu et de l'O (figure 2.9(a)). Il est néanmoins impossible de détecter de l'oxygène dans la configuration mettant en œuvre des couches de Pt (figure 2.9(b)). Ceci confirme bien notre hypothèse de l'absence d'oxyde surfacique sur ces couches métalliques en bon accord avec les résultats de la littérature obtenus par la technique de spectrométrie photoélectronique X (*X-ray Photoelectron Spectrometry* – XPS – en termes anglophones) [6].

Le scellement de l'interface de collage et la création de contact métal-métal semble donc liés à la présence d'espèces piégées à RT. Lorsque l'établissement de liaisons métalliques est possible dès RT, la diffusion du métal permet de sceller les assemblages comme montré dans les études sous UHV [12]. Dans le cas contraire, des budgets thermiques doivent être apportés à la structure afin de gérer les espèces interfaciales piégées et activer la diffusion entre les couches. Ce point particulier sera développé dans le chapitre 4.

2.5 | Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la configuration initiale du collage direct métal-métal. Le contexte industriel motivant la mise en contact des surfaces métalliques à l'atmosphère ambiante, nous avons en particulier étudié l'impact de la remise à l'air des surfaces après dépôts de différentes couches métalliques.

Afin d'évaluer les grandeurs physiques d'adhésion et d'adhérence caractéristiques du procédé de collage direct, des techniques de mesures ont été adaptées à l'échelle du substrat et appliquées à différentes configurations mettant en jeu des métaux aux propriétés différentes.

Il est ainsi apparu que le Cu et le W avaient des propriétés d'oxydation spontanée similaires conduisant à des surfaces hydrophiles après remise à l'air. Le contact se fait donc entre les deux couches d'oxyde créées nativement, chimiquement ou volontairement déposées. Les liaisons hydrogène et les forces de van der Waals sont motrices lors de la fermeture du collage. Un renforcement est ensuite observé due à la gestion de l'eau piégée au moment du collage.

Les métaux « nobles » ont un comportement différent et ne se renforcent pas avec le stockage post-collage. Le Pt, étant fortement réactif, se couvre de contaminants organiques et hydrogénés limitant ses propriétés d'adhésion. L'Au a des propriétés exceptionnelles avec la création de liaisons métalliques à température et atmosphère ambiantes. Sa forte diffusivité couplée à l'absence d'obstacle à la diffusion contribuent à la croissance des grains des couches scellant de manière irréversible le collage.

Si l'on compare notre étude aux résultats déjà publiés sous UHV, nous avons vu que les couches minces métalliques pouvaient adhérer à l'atmosphère malgré l'oxydation native et la contamination organique. L'Au apparaît comme un matériau très intéressant puisqu'il a le même comportement à

l'atmosphère ambiante et sous UHV. Son collage est donc moins sensible à l'atmosphère, sans pour autant dégrader ses propriétés.

Nos hypothèses concernant l'oxydation et la contamination des surfaces durant leur exposition à l'air ambiant pourrait être facilement vérifiées par la mise en place de la caractérisation XPS sur les différents films utilisés. Ceci constitue une perspective à cette étude.

Reprenant le phénomène que nous avons observé sur les couches de Cu, nous allons étudier dans le chapitre 3 l'impact de différents paramètres sur le phénomène de renforcement de la tenue mécanique des assemblages Cu-Cu collés après activation CMP par oxydation métallique au niveau de l'interface de collage.

BILAN

Deux principaux régimes d'adhésion peuvent être distingués selon la nature des couches minces métalliques assemblées. L'Au, ne s'oxydant pas dans nos conditions expérimentales, permet la création de liaisons métalliques à température ambiante fournissant un procédé de collage irréversible et quasi instantané. Les couches de Cu, W et Pt sont sujettes à des phénomènes de contamination et/ou d'oxydation surfacique. Ceci dégrade leur propriétés adhésives et conduit au piégeage d'espèces au niveau de l'interface de collage.

Bibliographie

- [1] Y.-S. TANG, Y.-J. CHANG et K.-N. CHEN, « Wafer-level Cu–Cu bonding technology », *Microelectronics Reliability*, vol. 52, no. 2, p. 312–320, 2012. 36
- [2] T. SHIMATSU, R. H. MOLLEMA, D. MONSMA, E. G. KEIM et J. C. LODDER, « Metal bonding during sputter film deposition », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 16, no. 4, p. 2125–2131, 1998. 36, 37
- [3] A. SHIGETOU et T. SUGA, « Modified diffusion bond process for chemical mechanical polishing CMP-Cu at 150°C in ambient air », in *the 59th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, p. 365–369, 2009. 36
- [4] F. BAUDIN, *Contribution à l'étude des phénomènes mis en jeu par le collage direct à basse température de couches et oxydes métalliques*. PhD Thesis, Grenoble, 2013. 36
- [5] Y. A. LI, R. W. BOWER et I. BENCUYA, « Low Temperature Copper to Copper Direct Bonding », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. Part 2, No. 9A/B, p. L1068–L1069, 1998. 36
- [6] L. DARGENT, Y. BOGUMILOWICZ, O. RENAULT, B. GHYSELEN, R. MADAR et L. CLAVELIER, « Direct bonding of silicon to platinum », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158, no. 3, p. H255–H260, 2011. 49, 53
- [7] P. GUEGUEN, L. DI CIOCCIO, M. RIVOIRE, D. SCEVOLA, M. ZUSSY, A. M. CHARVET, L. BALLY, D. LAFOND et L. CLAVELIER, « Copper direct bonding for 3d integration », in *Interconnect Technology Conference (IITC)*, p. 61–63, 2008. 36
- [8] L. DI CIOCCIO, R. TAIBI, C. CHAPPAZ, S. MOREAU, L. CHAPELON et T. SIGNAMARCHEIX, « 200°C direct bonding copper interconnects : Electrical results and reliability », in *3D Systems Integration Conference (3DIC)*, p. 1–4, 2011. 36
- [9] L. DI CIOCCIO, P. GUEGUEN, E. GROUILLER, L. VANDROUX, V. DELAYE, M. RIVOIRE, J. F. LUGAND et L. CLAVELIER, « Vertical metal interconnect thanks to tungsten direct bonding », in *the 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, p. 1359 –1363, 2010. 36
- [10] T. KIM, M. HOWLADER, T. ITOH et T. SUGA, « Room temperature Cu-Cu direct bonding using surface activated bonding method », *Journal of Vacuum Science Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, p. 449–453, 2003. 36, 37
- [11] T. SUGA, F. YUUKI et N. HOSODA, « A New Approach To Cu-Cu Direct Bump Bonding », in *the 1st Joint International Electronic Manufacturing Symposium and the International Microelectronics Conference (IEMT/IMC)*, p. 146–151, 1997. 36, 47
- [12] T. SHIMATSU et M. UOMOTO, « Atomic diffusion bonding of wafers with thin nanocrystalline metal films », *Journal of Vacuum Science Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 28, p. 706–714, 2010. 37, 47, 50, 53
- [13] A. ROTH, *Vacuum Technology*. Amsterdam : Elsevier, 1996. 37
- [14] E.-J. JANG, S. HYUN, H.-J. LEE et Y.-B. PARK, « Effect of Wet Pretreatment on Interfacial Adhesion Energy of Cu-Cu Thermocompression Bond for 3D IC Packages », *Journal of Electrical Material*, vol. 38, p. 2449–2454, 2009. 37

- [15] R. TADEPALLI et C. THOMPSON, « Quantitative characterization and process optimization of low-temperature bonded copper interconnects for 3D integrated circuits », in *Interconnect Technology Conference (ITC)*, p. 36–38, 2003.
- [16] H. L. LEONG, *Quantitative analysis of the mechanical and electrical properties of Cu-Cu bonds for three-dimensional integrated circuits (3D ICs)*. PhD Thesis, Nanyang Technological University, Singapour, 2008. 37
- [17] D. GRIERSON et K. T. TURNER, « Characterization of Hysteresis of Surface Energy in Room-Temperature Direct Bonding Processes », *ECS Trans.*, vol. 33, p. 573–580, 2010. 38, 39
- [18] J. B. PETHICA et D. TABOR, « Contact of characterised metal surfaces at very low loads : Deformation and adhesion », *Surface Science*, vol. 89, no. 1–3, p. 182–190, 1979. 38, 49
- [19] M. D. PASHLEY, J. B. PETHICA et D. TABOR, « Adhesion and micromechanical properties of metal surfaces », *Wear*, vol. 100, p. 7–31, 1984. 38, 49
- [20] R. TADEPALLI et C. V. THOMPSON, « Formation of Cu–Cu interfaces with ideal adhesive strengths via room temperature pressure bonding in ultrahigh vacuum », *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 151919–151919–3, 2007. 38, 39
- [21] W. TYSON et W. MILLER, « Surface free energies of solid metals : Estimation from liquid surface tension measurements », *Surface Science*, vol. 62, p. 267–276, 1977. 38
- [22] F. W. DELRIO, M. L. DUNN et M. P. de BOER, « Capillary adhesion model for contacting micromachined surfaces », *Scripta Materialia*, vol. 59, p. 916–920, 2008. 39
- [23] M. P. d. BOER et T. A. MICHALSKE, « Accurate method for determining adhesion of cantilever beams », *Journal of Applied Physics*, vol. 86, p. 817–827, 1999. 39
- [24] W. P. MASZARA, G. GOETZ, A. CAVIGLIA et J. B. MCKITTERICK, « Bonding of silicon wafers for silicon on insulator », *Journal of Applied Physics*, vol. 64, p. 4943–4950, 1988. 39, 42
- [25] F. FOURNEL, C. MARTIN-COCHER, D. RADISSON, V. LARREY, E. BECHE, C. MORALES, P. A. DELEAN, F. RIEUTORD et H. MORICEAU, « Water Stress Corrosion in Bonded Structures », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, p. P124–P130, 2015. 39, 42, 43, 44, 46, 48, 49
- [26] W. KERN, « The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, p. 1887–1892, 1990. 39
- [27] C. VENTOSA, F. RIEUTORD, L. LIBRALESSO, C. MORALES, F. FOURNEL et H. MORICEAU, « Hydrophilic low-temperature direct wafer bonding », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 123524, 2008. 39
- [28] L. TENCHINE, X. BAILLIN, C. FAURE, P. NICOLAS, E. MARTINEZ et A.-M. PAPON, « NEG thin films for under controlled atmosphere MEMS packaging », *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 172, p. 233–239, 2011. 39
- [29] W. E. MARTINEZ, G. GREGORI et T. MATES, « Titanium diffusion in gold thin films », *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 2585–2591, 2010. 39
- [30] P. GUEGUEN, L. D. CIOCCIO, P. GERGAUD, M. RIVOIRE, D. SCEVOLA, M. ZUSSY, A. M. CHARVET, L. BALLY, D. LAFOND et L. CLAVELIER, « Copper Direct-Bonding Characterization and Its Interests for 3d Integration », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, p. H772–H776, 2009. 39

- [31] R. K. SINGH, S.-M. LEE, K.-S. CHOI, G. BAHAR BASIM, W. CHOI, Z. CHEN et B. M. MOUDGIL, « Fundamentals of Slurry Design for CMP of Metal and Dielectric Materials », *MRS Bulletin*, vol. 27, p. 752–760, 2002. 39
- [32] H. MORICEAU, F. RIEUTORD, F. FOURNEL, L. DI CIOCCIO, C. MOULET, L. LIBRALESSO, P. GUEGUEN, R. TAIBI et C. DEGUET, « Low temperature direct bonding : An attractive technique for heterostructures build-up », *Microelectronics Reliability*, vol. 52, no. 2, p. 331–341, 2012. 40, 48
- [33] C. V. THOMPSON et R. CAREL, « Stress and grain growth in thin films », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 44, no. 5, p. 657–673, 1996. 40
- [34] T. YOUNG, « An Essay on the Cohesion of Fluids », *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 95, p. 65–87, 1805. 40
- [35] Q.-Y. TONG, Q. GAN, G. FOUNTAIN, G. HUDSON et P. ENQUIST, « Low temperature bonding of silicon oxide covered wafers using diluted HF etching », *Applied Physics Letters*, vol. 85, p. 2762–2764, 2004. 41, 48
- [36] F. RIEUTORD, B. BATAILLOU et H. MORICEAU, « Dynamics of a Bonding Front », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 236101, 2005. 41, 42, 44, 46
- [37] E. NAVARRO, *Direct Wafer Bonding Dynamics*. PhD Thesis, Université de Grenoble, 2014. 42, 43
- [38] M. EL-ZEIN et K. REIFSNIDER, « The strength prediction of composite laminates containing a circular hole », *ASTM J. Compos. Technol. Res.*, vol. 12, no. 1, p. 24–30, 1990. 42, 43
- [39] E. BECHE, F. FOURNEL, V. LARREY, F. RIEUTORD et F. FILLOT, « Direct wafer bonding of amorphous or densified atomic layer deposited alumina thin films », *Microsyst Technol*, vol. 21, p. 953–959, 2015. 43
- [40] B. T. KHURI-YAKUB, « Scanning acoustic microscopy », *Ultrasonics*, vol. 31, p. 361–372, 1993. 44
- [41] H.-J. K. LEE, A. KIM, J. JEON, D. KIM, K. WOO et B. PARK, « Influence of Interfacial Particles on Unbonded Area in Semiconductor Wafer Bonding : An Experimental Approach », *ECS Trans.*, vol. 50, p. 71–76, 2013. 44
- [42] P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA, D. MARIOLLE, G. RODRIGUEZ, C. GUEDJ, D. RADISSON, F. FOURNEL, H. MORICEAU et M. VERDIER, « Metallic bonding formation between metal thin films at room temperature and ambient air », *Applied Physics Letters*, 2015, *En cours de soumission*. 44
- [43] F. ERICSON, S. JOHANSSON et J.-A. SCHWEITZ, « Hardness and fracture toughness of semiconducting materials studied by indentation and erosion techniques », *Materials Science and Engineering : A*, vol. 105–106, Part 1, p. 131–141, 1988. 45
- [44] F. FOURNEL, L. CONTINNI, C. MORALES, J. DA FONSECA, H. MORICEAU, F. RIEUTORD, A. BARTHELEMY et I. RADU, « Measurement of bonding energy in an anhydrous nitrogen atmosphere and its application to silicon direct bonding technology », *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 104907, 2012. 45
- [45] F. P. FEHLNER et N. F. MOTT, « Low-temperature oxidation », *Oxid Met*, vol. 2, p. 59–99, 1970. 47, 49

- [46] D. D. ELEY et P. R. WILKINSON, « Adsorption and Oxide Formation on Aluminium Films », *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 254, p. 327–342, 1960.
- [47] C. T. KIRK JR. et E. E. HUBER JR., « The oxidation of aluminum films in low-pressure oxygen atmospheres », *Surface Science*, vol. 9, no. 2, p. 217–245, 1968.
- [48] D. BRENNAN, D. O. HAYWARD et B. M. W. TRAPNELL, « The Calorimetric Determination of the Heats of Adsorption of Oxygen on Evaporated Metal Films », *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 256, p. 81–105, 1960. 47
- [49] J. A. BECKER et C. D. HARTMAN, « Field Emission Microscope and Flash Filament Techniques for the Study of Structure and Adsorption on Metal Surfaces », *J. Phys. Chem.*, vol. 57, p. 153–159, 1953. 47
- [50] W. R. MACDONALD et K. E. HAYES, « A comparative study of the rapid adsorption of oxygen by silver and gold », *Journal of Catalysis*, vol. 18, p. 115–118, 1970. 47
- [51] S. J. ASHCROFT et E. SCHWARZMANN, « Standard enthalpy of formation of crystalline gold(III) oxide », *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 68, p. 1360–1361, 1972. 47
- [52] J. COX, D. WAGMAN et V. MEDVEDEV, « Thermochemical data », *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1984. 47
- [53] Y. NAGANO, « Standard enthalpy of formation of platinum hydrous oxide », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 69, p. 831–839, 2002. 47
- [54] A. D. MAH, « The Heats of Formation of Tungsten Trioxide and Tungsten Dioxide », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 81, p. 1582–1583, 1959. 47
- [55] F. RIEUTORD, H. MORICEAU, R. BENEYTON, L. CAPELLO, C. MORALES et A.-M. CHARVET, « Rough Surface Adhesion Mechanisms for Wafer Bonding », *ECS Trans.*, vol. 3, p. 205–215, oct. 2006. 48
- [56] F. RIEUTORD, C. RAUER et H. MORICEAU, « Interfacial closure of contacting surfaces », *EPL*, vol. 107, p. 34003, 2014. 48
- [57] J. N. ISRAELACHVILI, *Intermolecular and Surface Forces : Revised Third Edition*. Academic Press, 2011. 48, 50
- [58] C. GUI, M. ELWENSPOEK, N. TAS et J. G. E. GARDENIERS, « The effect of surface roughness on direct wafer bonding », *Journal of Applied Physics*, vol. 85, p. 7448–7454, 1999. 48
- [59] H. WIEDER et A. W. CZANDERNA, « The oxidation of copper films to $\text{CuO}_{0.67}$ », *J. Phys. Chem.*, vol. 66, no. 5, p. 816–821, 1962. 48
- [60] Y. BERTHOLET, B. OLBRECHTS, B. LEJEUNE, J.-P. RASKIN et T. PARDOEN, « Molecular bonding aided by dissipative inter-layers », *Acta Materialia*, vol. 55, p. 473–479, 2007. 49
- [61] A. P. SUTTON, J. B. PETHICA, H. RAFII-TABAR et J. A. NIEMINEN, « Mechanical properties of metals at the nanometre scale », Institute of Materials, 1992. 49

-
- [62] L. DI CIOCCIO, P. GUEGUEN, R. TAIBI, D. LANDRU, G. GAUDIN, C. CHAPPAZ, F. RIEUTORD, F. d. CRECY, I. RADU, L. L. CHAPELON et L. CLAVELIER, « An Overview of Patterned Metal/Dielectric Surface Bonding : Mechanism, Alignment and Characterization », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, p. P81–P86, 2011. 49, 50
- [63] Q.-Y. TONG, G. KAIDO, L. TONG, M. REICHE, F. SHI, J. STEINKIRCHNER, T. Y. TAN et U. GÖSELE, « A Simple Chemical Treatment for Preventing Thermal Bubbles in Silicon Wafer Bonding », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, p. L201–L203, 1995. 49
- [64] K. CHOI, S. GHOSH, J. LIM et C. M. LEE, « Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer by dry cleaning using UV/O₃ and ECR plasma », *Applied Surface Science*, vol. 206, p. 355–364, 2003. 49
- [65] I. LANGMUIR, « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, p. 1361–1403, 1918. 49
- [66] S. V. ARADHYA, M. FREI, M. S. HYBERTSEN et L. VENKATARAMAN, « Van der Waals interactions at metal/organic interfaces at the single-molecule level », *Nat Mater*, vol. 11, p. 872–876, 2012. 49
- [67] P. GONDCHARTON, L. BENAÏSSA et B. IMBERT, « Procédé de collage direct via des couches métalliques peu rugueuses », 2014, *Demande de brevet français* 50

3 | Fermeture de l'interface de collage par oxydation métallique – Application au collage Cu-Cu

Sommaire

3.1	Mécanisme préétabli de renforcement à basse température	62
3.2	Fabrication des empilements d'étude	64
3.3	Contrôle de la cinétique de renforcement	67
3.3.1	Impact de l'atmosphère de collage	67
3.3.2	Impact de la physico-chimie de dépôt	71
3.3.3	Impact de la cristallinité des dépôts	78
3.3.4	Impact de la taille de grains	82
3.4	Modélisation du phénomène	85
3.4.1	Théorie cinétique et loi d'Arrhenius	86
3.4.2	Application au phénomène de renforcement	88
3.4.3	Discussion sur la diffusion et l'oxydation	90
3.5	Conclusions	91
	Bibliographie	93

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 2, le procédé de collage peut-être réalisé à RT et à l'atmosphère ambiante de la salle blanche. Nous avons également vu que l'exposition des surfaces métalliques à l'atmosphère et/ou à une chimie de nettoyage conduit des modifications de leurs propriétés d'adhésion et d'adhérence. En outre, celles-ci peuvent évoluer lors du stockage de l'assemblage à RT.

Ce chapitre va principalement porter sur ce dernier point. Basés sur des mécanismes pré-établis dans des études antérieures, nous avons choisi de nous focaliser sur le collage Cu-Cu activé par CMP et d'étudier son comportement dans la gamme de température comprise entre RT et 100°C. Ainsi l'impact de différents paramètres liés au procédé de collage et à la microstructure de la couche de Cu vont être étudiés. Au fil de cette étude, le mécanisme de fermeture de l'interface par oxydation métallique va être approfondi, revisité et modélisé. Des thématiques nouvelles telles que la gestion de surfaces hydrophiles encapsulées en présence de couches métalliques et l'oxydation métallique dans un milieu confiné seront ainsi abordées.

Technologiquement, cette étude est pertinente afin de contrôler la tenue mécanique des assemblages pour de basses températures de procédé d'assemblage. Deux exemples d'application potentielles peuvent ainsi être cités :

- De fortes tenues mécaniques vont être recherchées pour des applications telles que le collage d'hétérostructures. Il consiste en l'assemblage de substrats de natures différentes avec des propriétés de dilatation thermique différentes dont le recuit post-assemblage est intrinsèquement problématique.
- De faibles tenues mécaniques peuvent être demandées pour faciliter des opérations de décolage et de repolissage (*reworking* en terme anglophone) des surfaces si nécessaire.

3.1 | Mécanisme préétabli de renforcement à basse température

Comme nous l'avons développé dans le chapitre 1, différents procédés de collage direct existent afin d'assembler des couches fines de Cu. Seules les approches à faible rugosité permettant l'adhésion des surfaces à RT vont être considérées dans ce chapitre. Afin d'assembler des couches de Cu épaisses (d'épaisseurs supérieures à 50 nm) et de se placer dans des conditions proches des préparations de surfaces effectuées dans le cadre des collages de surfaces hybrides Cu-SiO₂ [1, 2] et préalablement étudiées au sein du laboratoire [3, 4], nous allons restreindre ici notre étude aux collages direct Cu-Cu activés avant collage par une étape de CMP (partie 1.3.3).

Outre le fait que les étapes de CMP développées au CEA-LETI permettent d'accéder à des valeurs de rugosité compatibles avec l'adhésion des surfaces à température ambiante [5], elles permettent également de maîtriser des enlèvements de matière précis (diminution uniforme de l'épaisseur des couches de Cu). Le nettoyage de type brossage (*scrubber* en terme anglophone), classiquement mis en place pour retirer les particules résiduelles d'abrasif et les résidus chimiques d'inhibiteurs de corrosion, rend les surfaces de Cu hautement hydrophiles. Cette grandeur physique a notamment été appréciée par une mesure de l'angle de goutte à l'eau $< 3^\circ$ qui reste stable pendant une vingtaine de minutes après sortie du nettoyage et exposition à l'atmosphère de la salle blanche [3].

D'après différentes études préliminaires réalisées sur des structures Cu-Cu collées, il est apparu que l'énergie de fracture G_c estimée par la technique DCB évoluait avec le temps de stockage en salle blanche

à RT [1]. Différentes caractérisations ont permis de mettre en avant un mécanisme de renforcement par oxydation des couches de Cu présentes de part et d'autre de l'interface de collage comblant ainsi les cavités laissées entre les aspérités des surfaces lors de la mise en contact des surfaces. La figure 3.1 illustre schématiquement ce mécanisme à l'échelle de la rugosité des surfaces de Cu. La superposition des profils de densité électronique mesurée par réflectivité des rayons X (*X-Ray Reflectivity* – XRR – en termes anglophones) [6] après stockage des structures collées à RT pendant quelques heures et 15 jours montrent ce phénomène de remplissage avec une augmentation de la densité électronique au niveau de l'interface de collage jusqu'à une valeur finale proche du Cu_2O sur une épaisseur d'environ 4 nm (figure 3.2(a)). La présence de cette couche d'oxyde cristalline de 4 nm d'épaisseur a pu être observée sur le cliché MET présenté en figure 3.2(b) avec une épaisseur moyenne en très bon accord avec la caractérisation par rayons X.

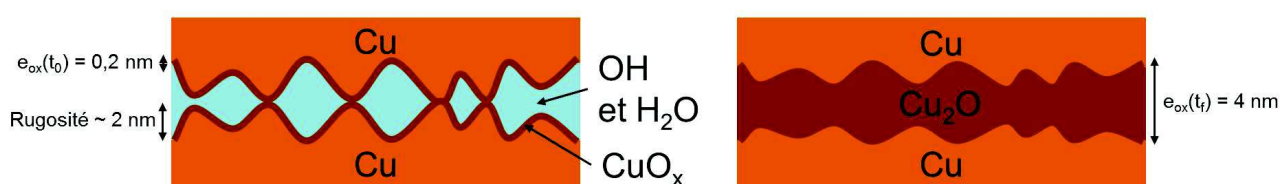


Fig. 3.1 – Représentation schématique du mécanisme de renforcement de la tenue mécanique du collage Cu-Cu par oxydation métallique [1]

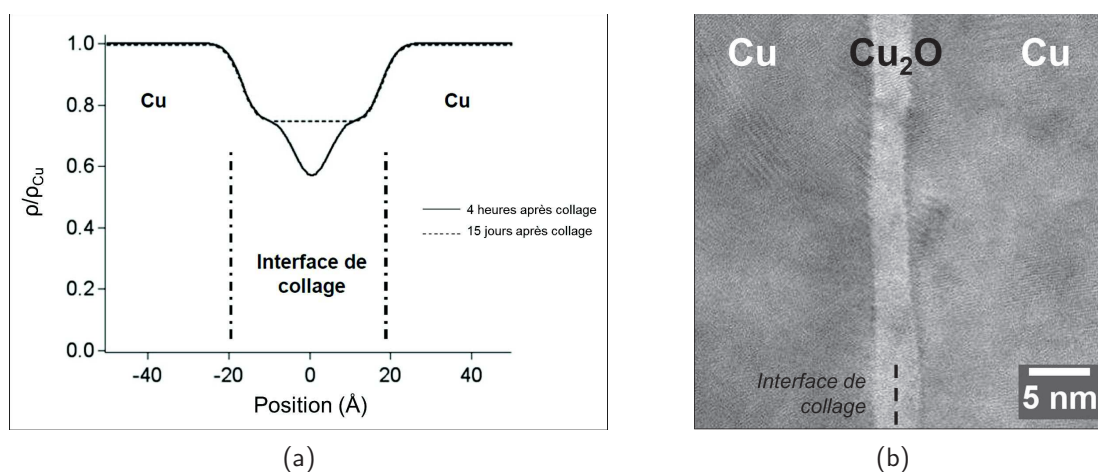


Fig. 3.2 – (a) Profils de densité électronique obtenu par XRR sur des structures Cu-Cu collées après activation CMP sur échantillons stockés 4 heures et 15 jours après collage à RT (b) Coupe MET de l'interface de collage d'une structure Cu-Cu collée après activation CMP et stockée plusieurs semaines à RT [1]

Ce mécanisme de renforcement ayant été étudié dans une configuration unique, nous nous sommes demandé si cette capacité était inhérente à ce type d'assemblage ou si elle pouvait dépendre de certains facteurs. Suivant cet axe d'étude, nous avons évalué l'impact de différents paramètres pouvant influencer sur ce phénomène d'oxydation particulier. Nous avons ainsi fait varier les atmosphères de collage ainsi que la physico-chimie, la cristallographie et la taille de grains des couches de Cu collées. Des empilements ont été fabriqués tout spécialement pour les besoins de notre étude et ont demandé certains développements de procédés que nous allons maintenant présenter.

3.2 | Fabrication des empilements d'étude

Toutes les études mises en œuvre dans ce chapitre pour déterminer les paramètres influents sur le phénomène de renforcement à basse température ont été réalisées sur des structures dites "pleine plaque" (*blanket* ou *full-sheet* en termes anglophones) qui sont représentatives des derniers niveaux d'interconnexions dits damascene des circuits intégrés actuels (typés selon la technologie CMOS) [7]. Le type d'empilements utilisés dans ce chapitre est présenté schématiquement par la figure 3.3.



Fig. 3.3 – Représentation schématique des empilements utilisés dans ce chapitre

Tous les substrats utilisés sont des substrats de Si orientés selon le plan (100), de 200 mm de diamètre et faiblement dopés p. Ces substrats sont tout d'abord oxydés thermiquement afin d'obtenir une couche de 500 nm de SiO_2 sur les deux faces. Puisque cette couche ne constitue pas une barrière efficace contre la diffusion du Cu dans le Si pour des températures comprises entre 20 et 400°C [8, 9], une couche de TiN de 20 nm est ensuite déposée sur la face avant des substrats. Selon les structures, cette couche a volontairement été obtenue par le biais de différents procédés d'élaboration (partie 3.3.3). Selon une première variante, elle est obtenue par la technique de dépôt par voie chimique en phase vapeur avec l'utilisation de précurseurs métallo-organiques (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition* – MOCVD – en termes anglophones) à une température supérieure ou égale à 350°C ou par la technique de *reactive-PVD* à RT à l'aide d'un plasma composé d'un mélange d'Ar et de N_2 .

Une couche de Cu de 1 μm est ensuite déposée sur la couche barrière selon différents procédés d'élaboration. Une première variante consiste à déposer l'intégralité de la couche par la méthode PVD à RT à l'aide d'un plasma d'Ar. Une seconde approche consiste au dépôt d'une première couche de 200 nm par la technique PVD (appelée dans ce cas *seed-layer* en termes anglophones) puis le dépôt complémentaire de 800 nm par la technique ECD. Ce procédé a pour principal avantage d'être peu coûteux et adapté à la technologie damascene de remplissage de plots et lignes d'interconnexion [10]. Pour certaines structures les couches complémentaires déposées par la technique ECD sont d'épaisseurs différentes (Structures 3-5 et 3-6 en table 3.2 page 66). Dans toutes les structures, aucune remise à l'air entre le dépôt de TiN et Cu n'a été autorisée : les deux matériaux ont été systématiquement déposés dans la même bâti de dépôt avec un transfert de plaque d'une chambre à l'autre sous vide secondaire.

Un recuit sous vide secondaire de plusieurs heures à 400°C est ensuite appliqué aux différents empilements afin d'améliorer l'adhérence du Cu sur sa barrière TiN et de stabiliser sa microstructure (notamment par une croissance de grains) [10]. Afin de distinguer les différentes étapes de traitements thermiques appliquées, ce recuit sera appelé par la suite le recuit Cu. Les propriétés microstructurales que ce recuit confère aux couches de Cu ont été particulièrement exploitées dans la fabrication des structures 3-5 et 3-6 (table 3.2 page 66) afin de modifier la taille de grains des couches à coller (partie 3.3.4).

Toutes les couches ont ensuite été préparées pour le collage par une succession d'étapes de polissage CMP et de nettoyage. Ce procédé permet de réduire les épaisseurs des couches de Cu de façon uniforme à l'échelle du substrat et de rendre la rugosité surfacique compatible avec le collage direct des surfaces à RT. L'enlèvement de matière classiquement réalisé est de 500 nm laissant ainsi une couche de Cu de 500 nm d'épaisseur pour le collage. Seules les structures 3-5 et 3-6 ont subies des enlèvements de matière différents (table 3.2 page 66) pour les besoins de l'étude (partie 3.3.4). Les figures 3.4(a) à 3.4(c) montrent respectivement les scans AFM de taille $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ des surfaces de Cu après l'étape de dépôt ECD, le recuit Cu et les étapes de CMP et de nettoyage. Les données statistiques de tailles de grain moyennes, rugosités RMS et PV sont reportées dans la table 3.1. Le procédé de CMP apparaît en effet comme une étape-clé permettant d'abaisser les valeurs de rugosité à des seuils acceptables pour le collage direct de couches épaisses de Cu [5].

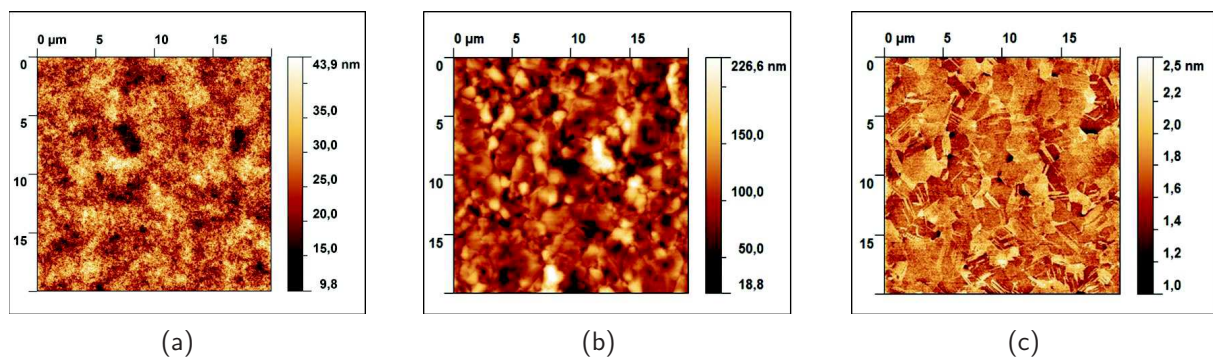


Fig. 3.4 – Scans AFM sur une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ des surfaces de Cu (a) Après dépôt ECD (b) Après le recuit Cu (c) Après les étapes de polissage CMP et de nettoyage

Statistiques de surface	Taille de grain moyenne (nm)	Rugosité RMS (nm)	Rugosité PV (nm)
Après dépôt ECD – figure 3.4(a) –	80	5,7	55
Après le recuit Cu – figure 3.4(b) –	850	32	260
Après les étapes de polissage CMP et de nettoyage – figure 3.4(c) –	850	0,2	4

Tab. 3.1 – Valeurs statistiques de taille de grain moyenne, rugosité RMS et rugosité PV issues de l'analyse des scans AFM de la figure 3.4 extraites à l'aide du logiciel Gwyddion

Les études préliminaires portant sur le collage Cu-Cu ont montré que les états de rugosité et d'hydrophilie fournis à l'issue des étapes de CMP et de nettoyage évoluaient rapidement après exposition des surfaces à l'atmosphère de la salle blanche [3]. Ainsi un enchaînement temporel inférieur à 30 minutes a été respecté entre l'étape de nettoyage et l'étape de collage. Les procédés de collage réalisés dans ce chapitre diffèrent seulement par l'atmosphère au moment de la mise en contact des surfaces. En effet, les structures ont pu être collées :

- A l'atmosphère ambiante avec une amorce du collage par stylet (dispositif identique au chapitre 2 précédent).

- Sous vide secondaire dans une machine de collage dédiée équipée d'un pompage turbomoléculaire offrant des pressions résiduelles de 10^{-3} Pa. L'amorce du collage se fait par l'application d'une légère pression uniforme uniaxiale de 100 kPa de part et d'autre de l'assemblage (pression estimée équivalente à une initiation manuelle au stylet).
- Sous vide secondaire après un recuit de pré-collage sous vide secondaire de 15 minutes à 300°C et refroidissement à l'ambiante dans la même machine de collage dédiée. L'amorce du collage est identique au cas précédent. La microstructure des couches de Cu n'évolue que très peu durant ce recuit de pré-collage à 300°C puisque le recuit Cu de plusieurs heures à 400°C a déjà été appliqué à ces couches.

Les structures sont ensuite stockées en salle blanche à RT ou recuites sous atmosphère contrôlée N_2 à des températures inférieures à 100°C . Afin de distinguer ce dernier recuit des différents traitements thermiques appliqués avant le collage des structures, il sera nommé recuit post-collage dans la suite du chapitre. La table 3.2 résume l'ensemble des six structures étudiées dans ce chapitre.

Structure	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
Empilement final	Si (substrat) SiO_2 500 nm TiN 20 nm Cu 500 nm	Si (substrat) SiO_2 500 nm TiN 20 nm Cu 500 nm	Si (substrat) SiO_2 500 nm TiN 20 nm Cu 500 nm	Si (substrat) SiO_2 500 nm TiN 20 nm Cu 500 nm	Si (substrat) SiO_2 500 nm TiN 20 nm Cu 250 nm	Si (substrat) SiO_2 500 nm TiN 20 nm Cu 250 nm
Méthodes de dépôt TiN	MOCVD à $T \geq 350^{\circ}\text{C}$	MOCVD à $T \geq 350^{\circ}\text{C}$	PVD à RT	PVD à RT	MOCVD à $T \geq 350^{\circ}\text{C}$	MOCVD à $T \geq 350^{\circ}\text{C}$
Méthodes de dépôt Cu	PVD 200 nm ECD 800 nm	PVD $1\mu\text{m}$	PVD $1\mu\text{m}$	PVD 200 nm ECD 800 nm	PVD 200 nm ECD 200 nm	PVD 200 nm ECD $5\mu\text{m}$
Recuit Cu	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
CMP Cu	500 nm enlevés et 500 nm restants	500 nm enlevés et 500 nm restants	500 nm enlevés et 500 nm restants	500 nm enlevés et 500 nm restants	150 nm enlevés et 250 nm restants	4950 nm enlevés et 250 nm restants
Recuits post-collage	RT à 100°C	RT à 100°C	RT	RT	RT à 100°C	RT à 100°C

Tab. 3.2 – Tableau récapitulatif des structures étudiées dans le chapitre 3

Après la mise en contact des surfaces à RT et l'application des recuits post-collage, les structures ont été caractérisées d'une manière identique au protocole mené dans le chapitre 2. Les couches épaisses de Cu d'épaisseurs supérieures à 50 nm étant opaques aux rayons IR, seule la microscopie acoustique SAM a été mise en œuvre afin de vérifier la qualité de l'assemblage à l'échelle de la plaque et ainsi détecter

les défauts initiaux ou les décollements éventuels provoqués par les traitements thermiques ultérieurs au collage. La tenue mécanique des assemblages a été évaluée par la méthode DCB déjà utilisée dans le chapitre 2. Les précautions nécessaires à l'interprétation des résultats fournis par cette technique (voir chapitre 1 partie 1.4.3) ont été prises en compte tout au long de ce chapitre. Ainsi, nous avons cherché à coller des épaisseurs de Cu identiques offrant donc au premier ordre des propriétés mécaniques ; et par extension dissipatives équivalentes [11]. Puisque la propagation de la fracture durant le test DCB dans les structures étudiées ne se fait pas systématiquement à l'interface de collage Cu-Cu [3, 4], le faciès de fracture a été inspecté par ellipsométrie afin de d'identifier l'interface d'ouverture. Dans le cas de l'ouverture Cu-Cu (le plus courant pour les basses températures de recuit post-collage), l'épaisseur d'oxyde de cuivre présente sur les deux poutres décollées a été évaluée par ellipsométrie immédiatement après ouverture en utilisant la loi d'indice proposée par PALIK pour le Cu_2O [12, p 875].

3.3 | Contrôle de la cinétique de renforcement du collage Cu-Cu

Cette partie sera consacrée au contrôle de la cinétique de renforcement de la tenue mécanique du collage Cu-Cu activé par CMP dans la gamme de température de RT à 100°C. Ainsi, l'impact de l'atmosphère de collage, de la physico-chimie, de la cristallinité et de la taille de grains des couches de Cu assemblées vont être évalués.

3.3.1 | Impact de l'atmosphère de collage

Puisque le mécanisme de renforcement à basse température est dirigé par un phénomène d'oxydation métallique lié à la présence de surfaces hydrophiles, nous avons cherché à comparer le comportement de structures piégeant plus ou moins d'eau au niveau de l'interface de collage¹. S'inspirant des études menées dans le cadre de collages directs hydrophiles Si-Si [14, 15], le collage sous vide et à chaud nous est apparu comme pertinent à expérimenter dans cette optique. Nous nous focaliserons ici seulement sur la structure 3-1 (définie dans la table 3.2 page 66) collée selon les trois variantes d'atmosphères décrites dans la partie 3.2 précédente. Les figures 3.5(a) à 3.5(c) montrent les scans SAM des 3 assemblages après la mise en contact des plaques sous les différentes atmosphères. Les deux variantes collées sous-vide comportent des défauts de collage avec des formes classiquement associées à des particules piégées à l'interface de collage certainement déposées lors des étapes de manipulation des substrats avant collage [16]. Une attention toute particulière a été portée à l'élimination des poutres comportant ce type de défauts afin de ne pas fausser les mesures de tenue mécanique des assemblages. Les formes cannelées au niveau du chanfrein des assemblages révèlent la zone d'exclusion des dépôts de la barrière TiN et de la *seed-layer* de Cu du bâti de dépôt PVD.

La figure 3.6(a) montre l'évolution de l'énergie de fracture G_c mesurée par la méthode DCB en fonction de la durée de stockage à RT. La tenue mécanique de la structure collée à l'atmosphère ambiante est la plus forte après une journée de stockage en comparaison des deux autres structures collées sous vide secondaire. L'écart entre ces valeurs de G_c est supérieur à 0,3 J.m⁻² et peut ainsi être considéré comme significatif. Si l'on considère leur comportement en renforcement, nous notons de grandes différences puisque seule la structure collée à l'atmosphère ambiante se renforce progressivement jusqu'à atteindre des valeurs de 2 J.m⁻² après 60 jours en bon accord avec les résultats déjà publiés pour des structures similaires [1, 3]. La mesure d'épaisseur d'oxyde de cuivre Cu_2O au niveau de l'interface de collage Cu-Cu évaluée par ellipsométrie après ouverture des trois assemblages stockés 60 jours à RT est présentée en table 3.3. Ces mesures montrent qu'une couche de Cu_2O n'est détectée que dans le cas

1. Ces résultats ont été publiés en partie dans [13]

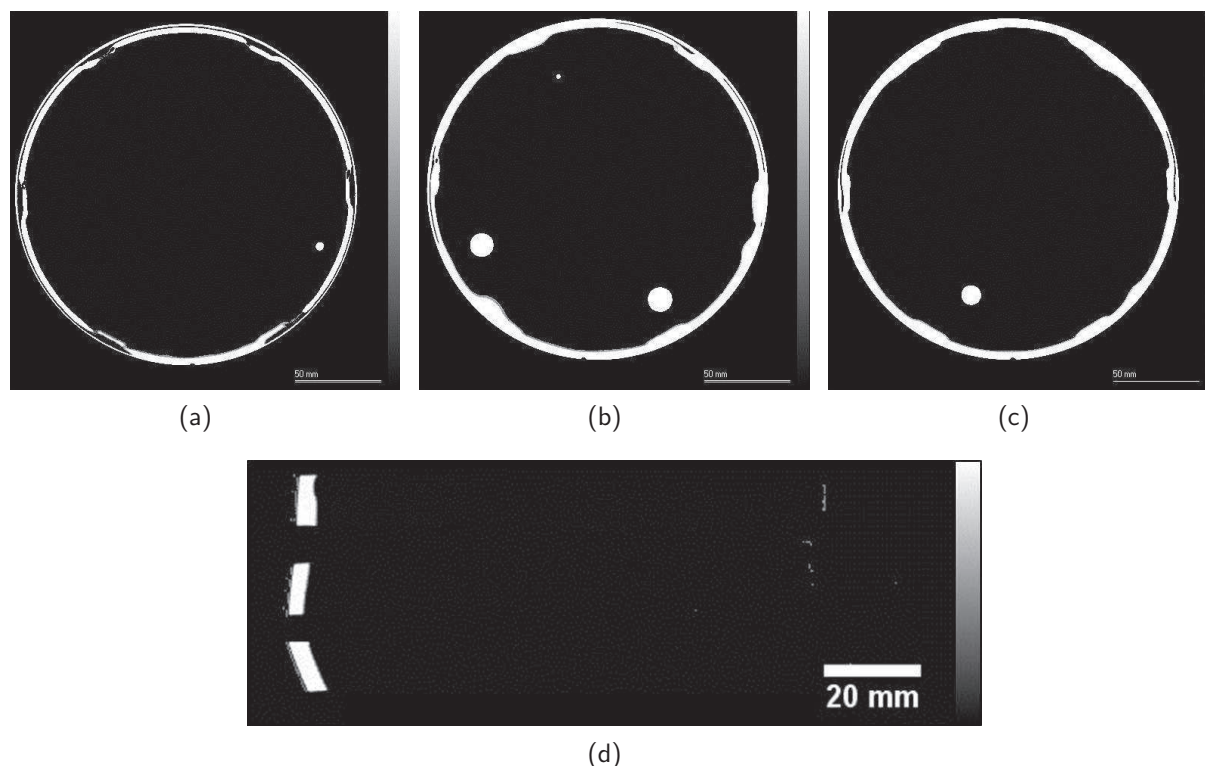


Fig. 3.5 – Scans SAM des structures collées sous différentes atmosphères (a) A l'atmosphère ambiante (b) Sous vide secondaire (c) Après un pré-recuit sous vide secondaire à 300°C (d) Scan SAM de trois lames recuites pendant 30 minutes à 100°C extraites de chacune des trois variantes d'atmosphère de collage

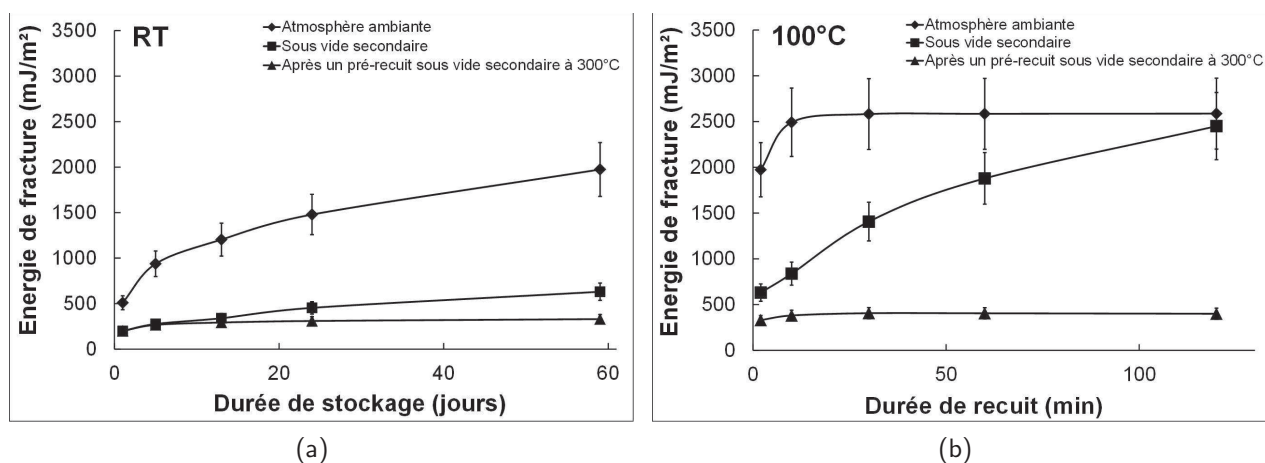


Fig. 3.6 – Évolution de l'énergie de fracture de la structure 3-1 collée sous différentes atmosphères (a) En fonction de la durée de stockage à RT (b) En fonction de la durée de l'isotherme à 100°C

de la structure collée sous atmosphère ambiante en bon accord avec les résultats de renforcement de la tenue mécanique associés à cette variante.

Il a déjà été montré que l'application de budgets thermiques à des assemblages hydrophiles Si-Si conduisait à une augmentation de l'énergie de collage [17, 18]. De manière similaire, l'énergie de fracture du collage Cu-Cu pour des températures de recuit post-collage allant jusqu'à 100°C augmente

Atmosphère de collage	Épaisseur d'oxyde Cu_2O après 60 jours de stockage à RT	Énergie de fracture après 60 jours de stockage à RT	Épaisseur d'oxyde Cu_2O après 2 heures à 100°C	Énergie de fracture après 2 heures à 100°C
Atmosphère ambiante	$3,23 \pm 0,43 \text{ nm}$	$1,97 \pm 0,29 \text{ J.m}^{-2}$	$4,31 \pm 0,49 \text{ nm}$	$2,59 \pm 0,39 \text{ J.m}^{-2}$
Sous vide secondaire	$0 \pm 0,24 \text{ nm}$	$0,63 \pm 0,10 \text{ J.m}^{-2}$	$4,29 \pm 0,49 \text{ nm}$	$2,45 \pm 0,37 \text{ J.m}^{-2}$
Après un pré-recuit sous vide secondaire à 300°C	$0 \pm 0,24 \text{ nm}$	$0,33 \pm 0,05 \text{ J.m}^{-2}$	$0 \pm 0,24 \text{ nm}$	$0,40 \pm 0,06 \text{ J.m}^{-2}$

Tab. 3.3 – Épaisseurs d'oxyde équivalentes mesurées par ellipsométrie après ouverture complète des poutres par le test DCB de structures collées sous différentes atmosphères

juqu'à atteindre des valeurs de $2,5 \text{ J.m}^{-2}$ en conservant un chemin de propagation de fracture dans la couche de Cu_2O présente à l'interface de collage Cu-Cu [3, 4]. Ceci semble appuyer l'hypothèse que le renforcement de la tenue mécanique dans cette gamme de température est toujours dirigé par le même mécanisme d'oxydation.

C'est pourquoi, l'énergie de fracture G_c de nos structures a été évaluée en fonction de la durée d'un recuit post-collage additionnel à 100°C réalisé après les soixante premiers jours de stockage à RT (figure 3.6(b)). La structure collée à l'atmosphère ambiante montre le comportement attendu avec une augmentation rapide (en 10 min de recuit seulement) de son énergie de fracture jusqu'à un palier asymptotique de $2,5 \text{ J.m}^{-2}$. La structure collée sous vide secondaire, ayant très peu évoluée durant les 60 jours de stockage à RT, voit son énergie de fracture augmenter de façon quasi-linéaire durant la première heure de recuit pour plafonner à la valeur d'environ $2,5 \text{ J.m}^{-2}$ au bout de deux heures de traitement thermique. Seule la structure collée sous-vide après un pré-recuit à 300°C évolue très peu avec ce recuit additionnel puisque son énergie de fracture plafonne à des valeurs de $0,4 \text{ J.m}^{-2}$ même après deux heures de traitement thermique. Ces résultats sont à confronter aux épaisseurs de Cu_2O estimées par ellipsométrie après ouverture des poutres ayant subies le budget thermique de deux heures à 100°C (table 3.3). Les structures collées à l'ambiante et sous vide secondaire montrent des épaisseurs de Cu_2O à l'interface de collage proches de la valeur attendue de 4 nm alors qu'aucune couche d'oxyde n'a été pu être détectée dans la dernière structure très peu renforcée.

Deux types de molécules d'eau adsorbées sur des surfaces de métaux et d'oxydes métalliques hydrophiles sont classiquement distinguées : celles liées aux atomes métalliques de la couche d'oxyde et celles liées à d'autres molécules d'eau ou à des groupes hydroxyles de surface [19, 20]. Les liaisons dans le premier cas sont plus fortes que les simples liaisons hydrogène mises en jeu dans le second cas [21]. Nous pouvons ainsi penser que la mise sous vide secondaire à une pression de 10^{-3} Pa des surfaces de Cu hydrophiles a pu contribuer à la désorption d'une partie voire la totalité des molécules les plus faiblement liées [22]. L'ajout du recuit pré-collage à 300°C peut conduire à la désorption totale des molécules d'eau y compris celles les plus fortement liées à la surface. Il peut également entraîner le craquage de certains composés carbonés présents sur les parois de la chambre et à leur dépôt sur les surfaces de Cu agissant alors comme des composés passivants surfaciques [22].

La théorie de l'oxydation métallique proposée par CABRERA et MOTT pour de faibles épaisseurs d'oxyde (inférieures à 10 nm), à faible température (de 20 à 200°C) et sous atmosphère ambiante peut être décrite comme suit (figure 3.7) [23] :

1. Les molécules de O_2 et H_2O présentes dans l'atmosphère ambiante sous forme gazeuse s'adsorbent très facilement sur la surface métallique, se dissocient et forment spontanément les premières monocouches d'oxyde au contact des atomes métalliques.
2. Un champ électrique très fort va s'établir entre les interfaces (O_2, H_2O) adsorbées/oxyde et métal/oxyde. Les métaux sous la forme d'anions vont diffuser à travers la couche d'oxyde jusqu'à atteindre la couche de (O_2, H_2O) adsorbées et ainsi contribuer à l'épaississement de la couche oxydée.
3. Plus l'épaisseur d'oxyde augmente, plus l'intensité du champ électrique moteur diminue. C'est le gradient de concentration en ions Cu existant entre les deux interfaces (O_2, H_2O) adsorbées/oxyde et métal/oxyde qui va donc prendre le relais et motiver la diffusion des ions à travers la couche d'oxyde. Cette transition de régime aurait lieu pour une épaisseur d'oxyde de 5 nm environ.

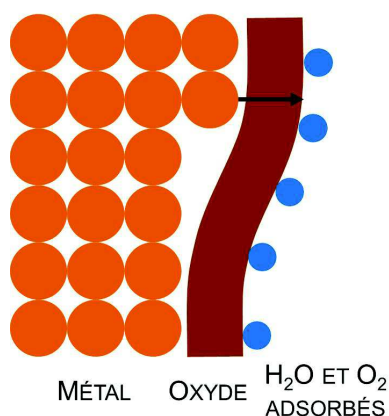


Fig. 3.7 – Représentation schématique des mouvements ioniques se déroulant lors de l'oxydation métallique selon Cabrera et Mott [23]

L'évolution de la tenue mécanique de ces structures Cu-Cu collées sous différentes atmosphères (figure 3.6) semble corroborer cet état de l'art relatif à l'adsorption de l'eau sur les surfaces de métaux et à l'oxydation métallique. En effet, nous pouvons extraire deux éléments limitants dans la réaction d'oxydation ayant lieu au niveau de l'interface de collage : la quantité d'eau disponible adsorbée en surface et le moteur de diffusion des anions à travers de la couche d'oxyde. Dans la structure collée à l'atmosphère ambiante, l'oxydation a lieu dès RT et se termine très rapidement avec le recuit à 100°C (au bout de 10 minutes seulement lorsque l'énergie de fracture atteint la valeur de 2,5 J.m⁻²). Dans ce cas, la surface hydrophile est complètement couverte par les molécules d'eau et les anions n'ont aucune difficulté à diffuser à travers les premières couches d'oxyde. La structure collée sous vide ne s'oxyde pas à RT mais la réaction nécessite un apport d'énergie supplémentaire sous la forme du recuit additionnel à 100°C. La mise sous vide a sans doute entraîné la désorption d'une partie des molécules d'eau initialement présentes après nettoyage (les plus faiblement liées à la surface) ce qui a dû modifier le champ électrique moteur de l'oxydation à RT. Cependant, le budget thermique à 100°C a permis

d'activer la diffusion des anions et entraîne l'oxydation complète de l'interface de collage après une durée de deux heures. La dernière structure ayant subi un pré-recuit sous vide à 300°C ne s'oxyde pas ni à RT ni à 100°C. Cette étape entre le nettoyage et la mise en contact des plaques a dû provoquer la désorption quasi-complète des molécules d'eau présentes en surface et le dépôt de composés carbonés agissant comme des inhibiteurs de corrosion. Ceci explique la valeur fixe de l'énergie de fracture à une valeur de 0,4 J.m⁻² même après deux heures à 100°C.

Nous avons mis en évidence qu'une réaction d'oxydation avait lieu dans l'environnement confiné de l'interface de collage. La réaction chimique mises en jeu est de la forme suivante :



Cette réaction produit un dégazage de H₂. Dans la configuration de collage Si-Si hydrophile, il a été montré que ce même dégazage conduisait à la création de défauts de collage de dimensions millimétriques [15]. Cependant dans notre configuration, aucun défaut n'est détecté après stockage à RT ou recuit à 100°C des échantillons (figure 3.5(d)). Nous proposons ici un mécanisme de gestion de ce dégazage de H₂ basé sur la différence de tenue mécanique entre les deux configurations. En effet, l'énergie de collage d'une structure Si-Si collée en terminaison hydrophile et recuite à 100°C post-collage a été rapportée à des valeurs très faibles d'environ 170 mJ.m⁻² [24, 25]. Dans notre cas, l'énergie de fracture Cu-Cu est au minimum deux fois plus importante que cette valeur. De plus, nos couches minces métalliques possèdent une morphologie polycristalline qui peut participer à la gestion de ce gaz : les joints de grains jouent alors le rôle de stockage à H₂ empêchant la germination de défauts au niveau de l'interface de collage [26].

L'atmosphère de collage apparaît donc comme un élément essentiel dans l'assemblage de surfaces de Cu. Le degré d'humidité de celle-ci est un paramètre prédominant dans le renforcement de l'énergie de fracture dans la gamme de température de RT à 100°C puisqu'il favorise l'oxydation à l'interface de collage.

3.3.2 | Impact de la physico-chimie de dépôt

Comparaison de deux techniques de dépôt de la couche de Cu

Puisque le collage sous atmosphère ambiante offre la cinétique de renforcement d'énergie de fracture la plus rapide dans la gamme de température de RT à 100°C, la suite de ce chapitre portera seulement sur cette approche du procédé de collage. La littérature relative à l'oxydation métallique montre une forte dépendance des cinétiques de croissance à la présence d'impuretés ou de défauts surfaciques dans les métaux [23, 27]. C'est pourquoi nous allons étudier le comportement de deux couches de Cu obtenues par des techniques différentes face au phénomène de renforcement du collage à basse température². Ce sont les structures 3-1 et 3-2 qui vont ainsi être comparées dans cette partie (définies en table 3.2 page 66).

Les couches minces métalliques peuvent être déposées selon différentes techniques garantissant des puretés de dépôts différentes pour des capacités de remplissage de lignes/vias et des coûts différents. Ainsi dans cette étude, nous utiliserons la technique PVD qui consiste à pulvériser une cible pure de Cu à l'aide d'un plasma de gaz neutre sous vide et la technique ECD utilisant des bains électrolytiques dans lesquels des agents chimiques tels que des supprimeurs, des accélérateurs et des nivelants sont présents [28]. L'utilisation de ces additifs conduit à l'incorporation d'impuretés dans les dépôts tels que

2. Ces résultats ont été publiés en partie dans [13]

les composés chlorés, sulfurés et carbonés [10, chap 3].

Souhaitant n'étudier que l'effet de la pureté des dépôts de Cu sur le mécanisme de renforcement, nous nous sommes avant tout assuré que le changement de technique de dépôt n'induisait pas d'autres modifications microstructurales. Ainsi, après polissage et nettoyage, les analyses AFM présentées en figures 3.8(a) et 3.8(b) montrent des valeurs moyennes de taille de grains, de rugosité RMS et PV équivalentes dans les deux cas. Les spectres de DRX en configuration $\theta - 2\theta$ réalisés en incidence rasante $\Omega = 1^\circ$ montre des cristallinités très proches pour ces deux dépôts³ (figure 3.8(c)). Les angles de goutte à l'eau en sortie de nettoyage ont été mesurés inférieurs à 3° et identiques pour les deux structures. Nous pouvons donc considérer que les propriétés de topologie surfacique, d'hydrophilie et de cristallinité sont très proches pour ces deux structures et qu'elles ne diffèrent que par la contamination de leur couche de Cu [10, chap 3].

Afin d'évaluer cette contamination potentielle, nous avons caractérisé nos dépôts par la spectroscopie de masse à ionisation secondaire en temps de vol (*Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectroscopy* – ToF-SIMS – en termes anglophones). Cette technique consiste au bombardement ionique (ici O_2 et Cs) de la surface de l'échantillon à analyser. Une partie de la matière pulvérisée est ionisée sous l'action de ce faisceau primaire. Celle-ci est ensuite analysée à l'aide d'un spectromètre de masse. Nous pouvons ainsi établir la composition élémentaire de l'échantillon [29]. Les cinq cents premiers nanomètres de la couche de Cu supérieure des structures 3-1 et 3-2 ont ainsi été analysés après les étapes de CMP et nettoyage (figure 3.9). Les éléments C, F, Cl et S ont été tout particulièrement suivis. La comparaison des deux profils confirme que les deux structures diffèrent par leur niveaux de contamination : la couche de Cu obtenue par la méthode ECD contient plus de Cl et de S que celle obtenue par la méthode PVD.

En focalisant le faisceau ionique, il est également possible d'obtenir la répartition surfacique des éléments sur une taille de scan de $40 \times 40 \mu m^2$ avec une résolution spatiale de 15 nm [30]. Les éléments Cl et Cu ont ainsi été suivis pour les deux structures 3-1 et 3-2 (figure 3.10). Les surfaces ont été abrasées d'une centaine de nanomètres de Cu afin de s'affranchir de la contamination surfacique. La figure 3.10 montre un exemple de mise en œuvre de cette technique sur la surface de la structure 3-1 en détection de Cl et de Cu. La répartition des impuretés est différente entre les deux types de dépôt : le Cl se loge préférentiellement au niveau des joints de grains dans la couche obtenue par ECD (détecté à de fortes intensités de coups sur la figure 3.10(a)). La structure comprenant la couche de Cu obtenue par PVD montre de plus faibles intensités de comptage réparties de façon homogène sur la surface. Les contrastes du scan en élément Cu (figure 3.10(b)) reflètent les différences de travaux de sortie ioniques associés aux différentes orientations cristallographiques des grains de Cu.

Aucun défaut n'est visible sur les deux assemblages collés à l'atmosphère ambiante (figures 3.8(d) et 3.8(e)). Les évolutions en énergie de fracture de ces structures ont été comparées durant leur stockage à RT (figure 3.11(a)). De façon surprenante, un très léger renforcement est observé dans le cas de la structure 3-2 mettant en jeu des couches de Cu déposées par la technique PVD : son énergie de fracture ne dépasse pas la valeur de $0,7 J.m^{-2}$ après cent vingt jours de stockage. Cette tendance reste vraie pour des durées de stockage plus longues puisque son énergie de fracture atteint la valeur de $0,9 J.m^{-2}$ seulement après 10 mois de stockage (point non stipulé sur la figure 3.11(a)).

Suivant le même objectif de renforcement que dans la partie 3.3.1, les structures ont été recuites

3. Les pics caractéristiques du Cu ont été indexés à l'aide de la fiche ICDD 00-004-0836

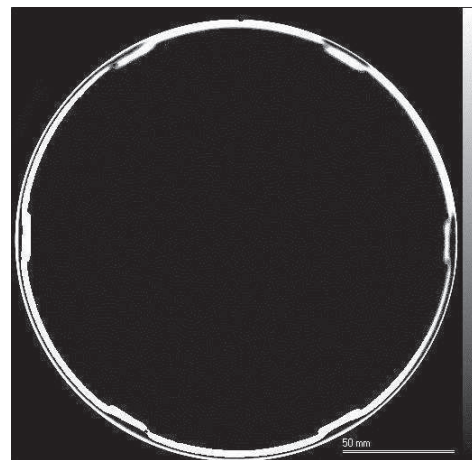
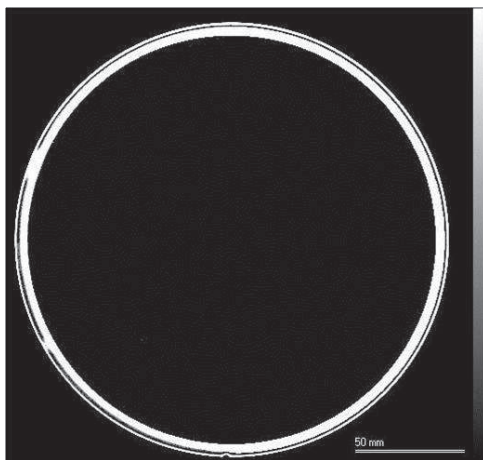
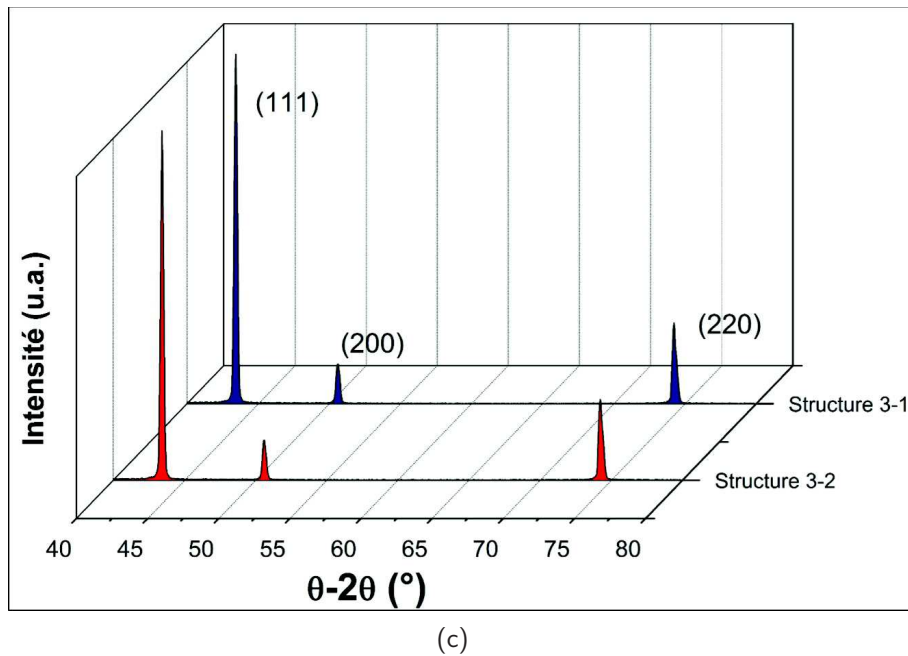
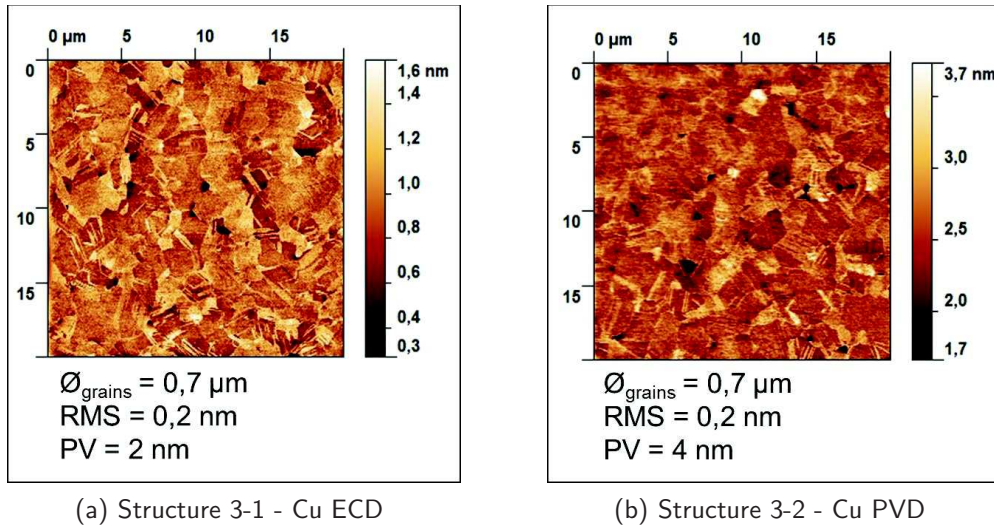


Fig. 3.8 – Caractérisation des structures 3-1 et 3-2 avant collage

- (a) Scan AFM 20 x 20 μm² de la surface de la structure 3-1 avant collage
- (b) Scan AFM 20 x 20 μm² de la surface de la structure 3-2 avant collage
- (c) Spectre DRX $\theta/2\theta$ des deux structures avant collage
- (d) Scan SAM de la structure 3-1 après mise en contact des surfaces
- (e) Scan SAM de la structure 3-2 après mise en contact des surfaces

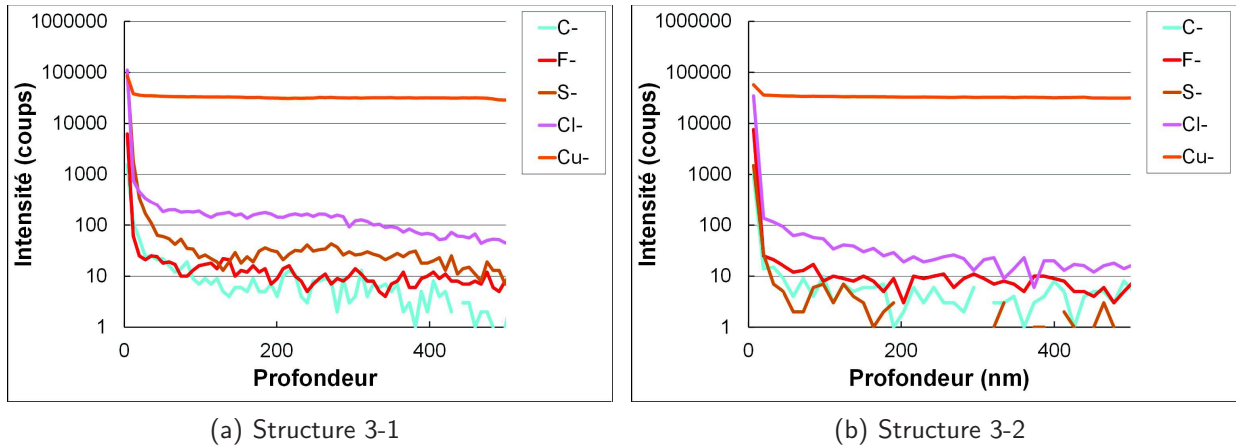


Fig. 3.9 – Profil ToF-SIMS des couches de Cu après CMP et nettoyage (a) de la structure 3-1 obtenue par la technique ECD (b) de la structure 3-2 obtenue par la technique PVD

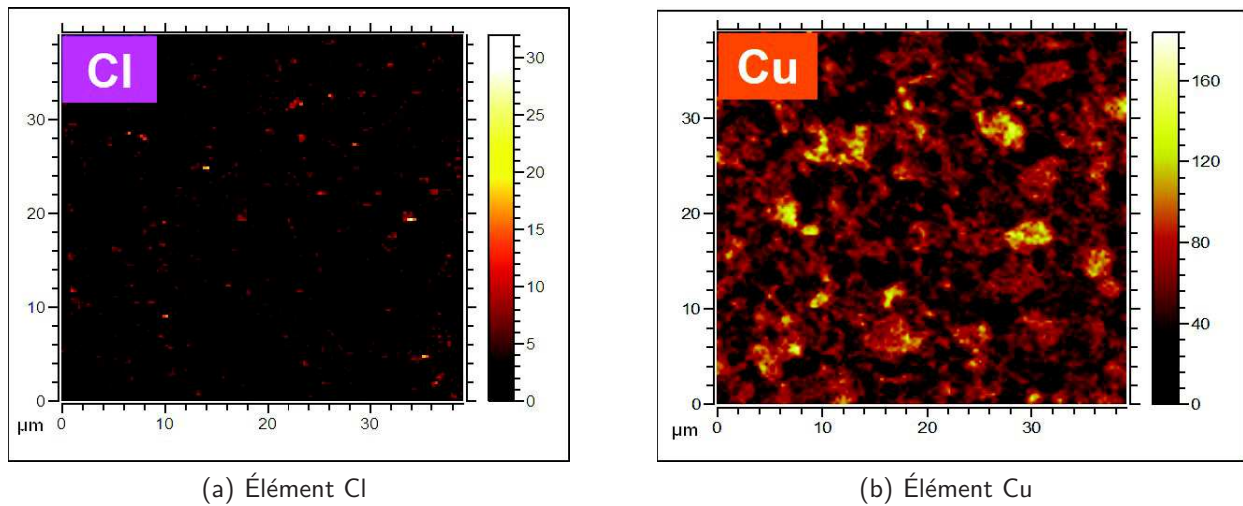


Fig. 3.10 – Scan de taille $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ de la surface de la structure 3-1 en détection ToF-SIMS des éléments (a) Cl et (b) Cu

post-collage à des températures de 75 et 100°C pendant différentes durées (sans étape de stockage préalable à RT). Dans les deux cas, cet apport de budget thermique ne conduit pas à l'apparition de défauts (scans SAM non montrés ici). La figure 3.11(b) montre l'évolution de l'énergie de fracture des deux structures en fonction de la durée de recuit (en échelle logarithmique) à ces deux températures. Le comportement à RT a également été reporté sur ce graphique à titre comparatif. Globalement, nous pouvons observer que la structure 3-1 comportant les couches de Cu déposées par la technique ECD possède une cinétique de renforcement plus rapide quelque soit la température. A titre d'exemple, dix heures de recuit à 100°C sur la structure 3-2 seront nécessaires pour atteindre la valeur asymptotique de 2,5 J.m⁻² alors que 30 minutes suffisent dans le cas de la structure 3-1.

Afin de vérifier que le mécanisme de renforcement à basse température est bien identique dans le cas de structures collées mettant en jeu des couches de Cu déposées par la technique PVD, l'épaisseur de Cu₂O présente à l'interface de collage a été mesurée sur des échantillons stockés ou recuits post-collage durant 100 heures à RT ou à 100°C (table 3.4). La forte énergie de fracture mesurée sur les poutres recuites à 100°C reflète bien l'oxydation de l'interface de collage avec la croissance d'une couche de 4

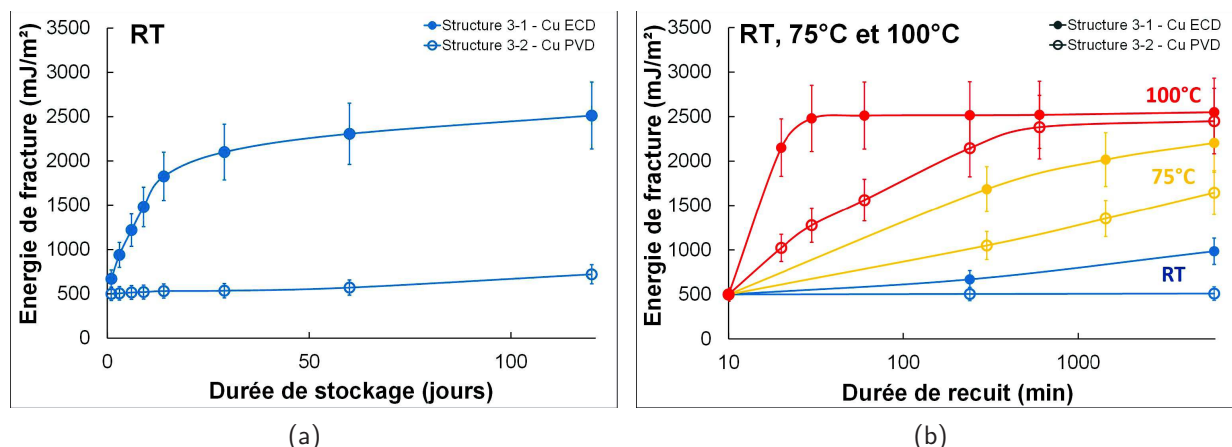


Fig. 3.11 – Évolution de l'énergie de fracture des structures 3-1 et 3-2 mettant en jeu des couches de Cu déposées par la technique ECD et PVD (a) Selon la durée de stockage à RT (b) Selon la durée de l'isotherme à RT, 75°C et 100°C

nm d'épaisseur environ en bon accord avec les résultats de la littérature [1] et ceux de notre étude précédente (partie 3.3.1), étant obtenus dans le cadre de structures comportant pourtant des couches de Cu déposées par la technique ECD.

Budget thermique appliqué	Épaisseur d'oxyde Cu_2O mesurée après ouverture	Énergie de fracture mesurée par la technique DCB
100 heures de stockage à RT	$0,56 \pm 0,32$ nm	$0,51 \pm 0,08$ J.m^{-2}
100 heures à 100°C	$4,78 \pm 0,53$ nm	$2,45 \pm 0,37$ J.m^{-2}

Tab. 3.4 – Épaisseurs d'oxyde équivalentes mesurées par ellipsométrie après ouverture des poutres dédiées au test DCB de structures collées mettant en œuvre des couches de Cu déposées par PVD

La différence de cinétique de renforcement de l'énergie de fracture de ces deux structures sera traitée plus en détails et modélisée dans la partie 3.4.2. Cependant phénoménologiquement parlant, nous pouvons penser que la pureté de la couche de Cu est la cause principale de cette différence de comportement. Les gammes de température et d'épaisseur d'oxyde métallique considérées dans cette étude correspondent à la théorie de CABRERA et MOTT [23]. Comme nous l'avons déjà détaillé dans la partie 3.3.1 précédente, l'oxydation est ici pilotée par la migration des anions métalliques à travers les couches d'oxyde poussés par un champ électrique. L'incorporation d'espèces chimiques dans la subsurface de notre couche de Cu pourrait modifier la cinétique des premières étapes d'oxydation en modifiant l'intensité de ce champ [27]. En effet, la présence de liaisons chimiques telles que Cu-F, Cu-Cl, Cu-S ou Cu-C à proximité de l'interface métal/oxyde pourrait modifier le potentiel électrostatique de celle-ci. Nous pouvons donc formuler l'hypothèse que les impuretés incluses dans la couche de Cu déposée par la technique ECD peuvent jouer le rôle de charges supplémentaires venant intensifier le champ interne entre les deux interfaces et ainsi augmenter la cinétique de renforcement de la structure. Dans les deux cas et conformément à ce que nous avons vu dans la partie 3.3.1 précédente, l'apport du budget thermique à 75°C et 100°C jouerait le rôle de moteur à la diffusion qui s'ajouterait comme nouvelle contribution au mécanisme de migration ionique.

Utilisation de la technique d'immersion plasma

Nous avons cherché à confirmer cette hypothèse en montrant l'influence de la présence d'éléments chimiques dans la subsurface des couches de Cu sur le renforcement à basse température. La littérature rapporte que l'implantation par faisceau d'ions de l'espèce BF_3 sur les couches de Cu a déjà été utilisée comme procédé de passivation contre l'oxydation du Cu [31–33]. Nous avons ainsi volontairement incorporé les éléments B et F dans les premiers nanomètres de la couche de Cu de la structure 3-1 (décrite par la table 3.2) afin de vérifier cet effet. Pour réaliser l'incorporation de ces éléments, nous avons utilisé un procédé spécifique d'implantation ionique par immersion plasma dans l'équipement PULSION® commercialisé par l'industriel IBS. Initialement utilisée pour le traitement surfacique de pièces métalliques (propriétés tribologiques et de résistance à la corrosion), cette technique a ensuite été adaptée aux besoins de l'industrie de la microélectronique remplaçant le procédé d'implantation ionique par faisceau d'ions classique dans certaines applications [34]. L'immersion plasma permet de changer chimiquement et microstructuralement les propriétés des matériaux agissant notamment sur les derniers nanomètres de leur surface [35–37].

Expérimentalement, le substrat est placé dans une chambre à vide secondaire dans laquelle un plasma est généré contenant les espèces ioniques à implanter (ici BF_3). Une rotation du support de substrat permet d'uniformiser l'exposition de la plaque au plasma. La plaque est alternativement polarisée de façon pulsée à des valeurs de tensions négatives (tensions de *bias*). Deux doses ont été testées correspondant à deux durées d'exposition différentes au plasma. De façon arbitraire, ces deux variantes seront respectivement désignées par A et A' (tel que $A' = 5 \times A$) correspondant à la dose implantée et quantifiée dans un substrat de Si standard selon les deux points procédés utilisés.

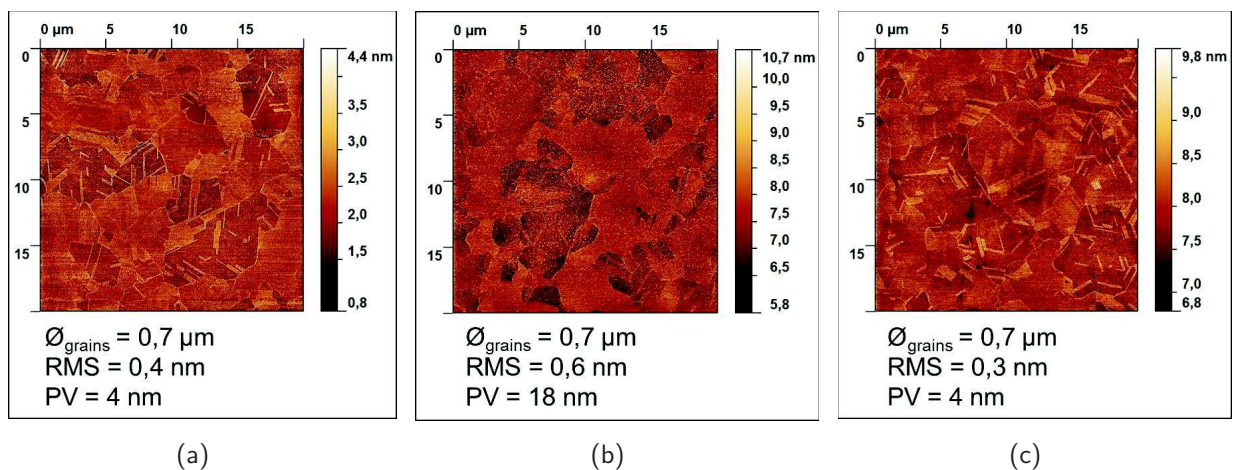


Fig. 3.12 – Scans AFM sur une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ des surfaces de Cu (a) Après un premier polissage avec enlèvement de matière (b) Après le procédé d'immersion plasma à une dose A' (c) Après un second polissage avec enlèvement de matière limité

Les surfaces de Cu de la structure 3-1 ont été polies une première fois par CMP avec enlèvement de matière et nettoyées avant leur immersion dans le plasma. Un assemblage a été réalisé par collage direct après ce premier polissage nous servant de référence non exposée à l'immersion plasma pour la suite de l'étude. Les autres structures ont été immergées dans le plasma de BF_3 . Il est connu que les procédés d'activation plasma rugosifient les surfaces de Cu sous l'action balistique des atomes, ions et molécules accélérés [38]. Des particules peuvent également se redéposer sur les surfaces durant ce procédé et

provoquer des défauts de collage millimétriques lors de la mise en contact des plaques. C'est pourquoi les surfaces ont été réactivées par un second polissage CMP avec un enlèvement de matière limité afin de lisser les surfaces avant collage tout en conservant l'effet du procédé d'immersion plasma. Des analyses AFM ont été réalisées entre chacune de ces étapes : après le premier polissage (figure 3.12(a)), après immersion plasma (figure 3.12(b)) et après le second polissage avec enlèvement de matière limité (figure 3.12(c)). Ceci confirme bien que le plasma rugosifie les surfaces (piqûres sur le scan AFM en figure 3.12(b)) et que le procédé de lissage avec enlèvement de matière limité permet bien de revenir à des états de rugosité compatibles avec le collage direct des surfaces. Pour chacune des trois variantes (référence et les deux doses explorées) aucun défaut n'a été détecté (scans SAM non montrés ici).

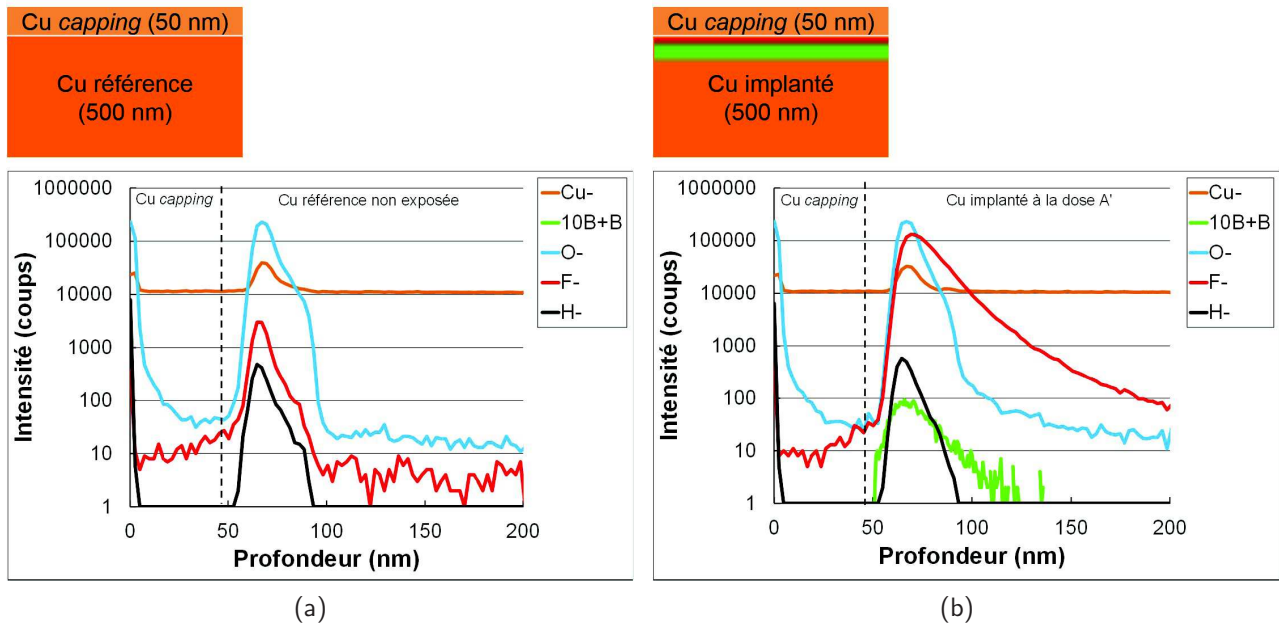


Fig. 3.13 – Spectre SIMS de la couche de Cu (a) de référence non exposée à l'immersion plasma (b) implantée à une dose A'

L'action de ce procédé d'immersion plasma sur des surfaces de Cu étant étudié ici pour la première fois, nous avons cherché à caractériser quelles espèces avaient été incorporées dans la subsurface des couches de Cu. Inspiré par les études d'implantation ionique [34, 39], nous avons caractérisé nos dépôts par SIMS. La quantification des espèces chimiques étant très perturbée à l'extrême surface des échantillons (notamment dans les 5 premiers nanomètres [40]), nous avons réalisé un *capping* sur nos surfaces à analyser consistant en une couche de 50 nm de Cu par PVD déposée à RT sur nos plaques en sortie de nettoyage. La figure 3.13 montre les empilements et spectres SIMS correspondants obtenus sur les surfaces de Cu dites références non exposées et celles immergées à la dose de $5 \cdot 10^{15}$ atomes.cm⁻². Si l'on compare qualitativement les courbes relatives au B et F, la couche non exposée de Cu comporte des espèces F sur les 50 premiers nanomètres (certainement dues aux impuretés incorporées lors du dépôt ECD [10]) alors que la couche implantée présente du F et du B incorporées. Les pics de O⁻ et H⁻ laissent penser que nos surfaces de Cu avant dépôt du *capping* PVD étaient oxydées ce qui est en bon accord avec l'état surfacique attendu en sortie de nettoyage.

L'évolution de l'énergie de fracture G_c estimée par la technique DCB avec le stockage à RT de ces trois variantes est présentée par la figure 3.14. Nous observons que les surfaces de Cu ayant subies l'immersion plasma de BF₃ ont globalement une cinétique de renforcement plus lente. Plus la dose

implantée est importante, plus la cinétique est lente. Ceci est en bon accord avec les résultats de la littérature. Nous pouvons ainsi supposer que l'incorporation de B et de F en subsurface fait varier la valeur du champ électrique interne à la couche d'oxyde et affecte la cinétique de renforcement à RT.

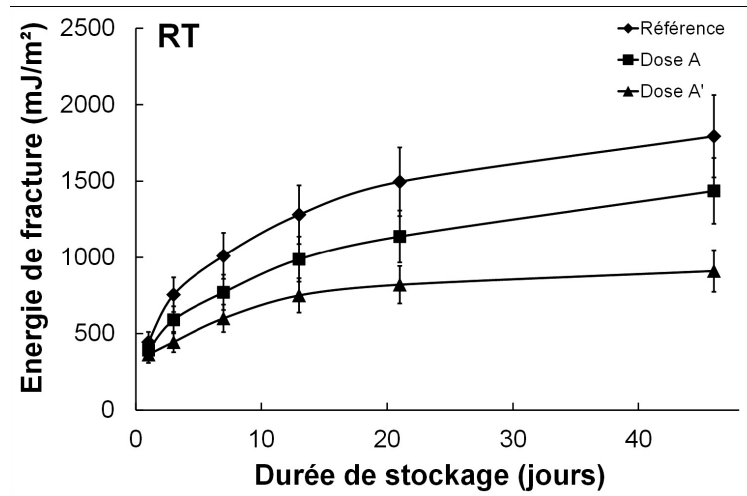


Fig. 3.14 – Évolution de l'énergie de fracture en fonction de la durée de stockage à RT pour différentes variantes ayant ou n'ayant pas subi d'immersion plasma

Les propriétés physico-chimiques des dépôts de Cu peuvent donc être considérées comme paramètres influents sur le phénomène de renforcement à basse température des structures Cu-Cu collées. Ainsi, les deux types de dépôts étudiés ici possèdent des propriétés microstructurales très proches mais ont des comportements différents face au phénomène de renforcement dans la gamme de température de RT à 100°C. Seule la pureté des couches de Cu diffère d'une structure à l'autre. Ainsi les couches obtenues par la technique ECD contiennent des impuretés promotrices d'un renforcement rapide de la tenue mécanique des structures. Nos expérimentations sur l'incorporation volontaire d'espèces dans la subsurface des couches de Cu nous laisse penser que nous pourrions garantir le renforcement de couches ne s'oxydant pas naturellement à RT. Ces données sont par substance très intéressantes industriellement puisque quelque soit la couche de Cu concernée, une forte énergie de fracture pourrait être garantie par l'application d'une activation plasma adaptée⁴.

3.3.3 | Impact de la cristallinité des dépôts

La partie 3.3.2 précédente comparait le comportement de différents dépôts de Cu dont les cristallinités étaient très proches face au phénomène de renforcement de l'énergie de fracture dans la gamme de température de RT à 100°C. Cependant, peu d'études relatives au collage Cu-Cu se sont intéressées à l'impact de la cristallinité du dépôt sur le comportement du collage de couches minces métalliques dans la gamme de température d'intérêt de chapitre. En effet, les couches de Cu mises en contact dans nos assemblages ont un caractère polycristallin. Le Cu cristallisant selon le réseau cubique face centré, chaque grain affleurant en surface expose une orientation de plans (hkl) différente. Ainsi d'importantes différences de valeurs d'énergies de surface et de coefficients de diffusion surfacique existent entre les différentes familles de plans du Cu [42, 43] pouvant considérablement affecter l'oxydation des surfaces [44]. Il est donc intéressant d'évaluer l'impact de la cristallinité sur le renforcement de la tenue mécanique du collage Cu-Cu à basse température.

4. Ces développements ont fait l'objet d'un dépôt de brevet français [41]

Pour mener à bien cette étude, nous avons dû créer des structures comportant des couches de Cu texturées de façon différente (structures 3-1 et 3-4 définies en table 3.2 page 66). Pour cela nous nous sommes servis d'une propriété initialement utilisée dans la fabrication des interconnexions planaires de Cu. En effet, certains auteurs ont rapporté que la texturation des couches de Cu selon la famille de plans (111) permettait d'obtenir de meilleures résistance des lignes aux phénomènes d'électromigration [45]. Pour obtenir cette texturation, l'une des approches adoptée est de faire varier la température de dépôt de la couche barrière TiN. En effet, le dépôt à des températures supérieures ou égales à 350°C conduit à une texturation (111) de la couche de TiN alors qu'aucune orientation n'est privilégiée à plus basse température [46]. Les distances interatomiques des plans (111) du TiN et du Cu étant proches, la texturation de la couche TiN conduit à son tour à une texturation de la couche de Cu selon la famille de plans (111) [47]. C'est pourquoi certaines de nos structures comportent des couches de TiN déposées intentionnellement à RT et à $T \geq 350^\circ\text{C}$.

La figure 3.15 montre les spectres DRX en configuration $\theta - 2\theta$ réalisés en incidente rasante $\Omega = 1^\circ$ des différentes structures comparées dans cette partie. L'intensité des pics obtenus par cette méthode de caractérisation étant liée à l'orientation cristallographique, il est apparu pertinent de définir un ratio d'intensité de pics afin de comparer chacune des cristallinités obtenues [48] aux données obtenues dans le cas de la diffraction des poudres⁵. Ainsi, la table 3.5 montre les ratios correspondant pour chacune des quatre structures définis comme suit :

$$r_1 = \frac{I(220)}{I(111)} \quad r_2 = \frac{I(200)}{I(111)} \quad (3.2)$$

Si nous considérons dans un premier temps les structures 3-2 et 3-3, elles ne diffèrent que par la température de dépôt de leur barrière TiN puisqu'elles comportent toutes deux des couches de Cu déposées par la technique PVD à RT. En bon accord avec la littérature, la structure 3-2 est plus fortement texturée selon la famille de plans (111) alors que la structure 3-3 est orientée selon la famille de plans (110).

	Structure 3-1	Structure 3-2	Structure 3-3	Structure 3-4	Diffraction des poudres
r_1	0,23	0,22	9,35	0,67	0,20
r_2	0,11	0,11	0,37	0,14	0,46

Tab. 3.5 – Ratios d'intensité des pics DRX caractéristiques du Cu dans la gamme angulaire $\theta/2\theta$ de 40 à 80° pour les quatre structures étudiées dans cette partie et la référence issue de la diffraction des poudres

Cependant le mode de mesure $\theta - 2\theta$ ne nous donne que des informations sur la cristallinité « en volume » de la couche. Afin de déterminer quels sont les plans cristallographiques parallèles à la surface de l'échantillon, une figure de pôle peut être réalisées [49]. Elle consiste à faire tourner l'échantillon durant la mesure afin de déterminer l'orientation des plans surfaciques. La figure 3.16 montre la figure de pôle obtenues sur les couches de Cu de la structure 3-3 sur le pic (220) situé aux environs de l'angle θ à 74°. La structure peut être considérée comme « fibreuse » montrant ainsi que les plans cristallographiques (220) sont bien parallèles à la surface de l'échantillon.

5. Les ratios d'intensité des pics caractéristiques du Cu ont été calcul à partir de la fiche ICDD 00-004-0836

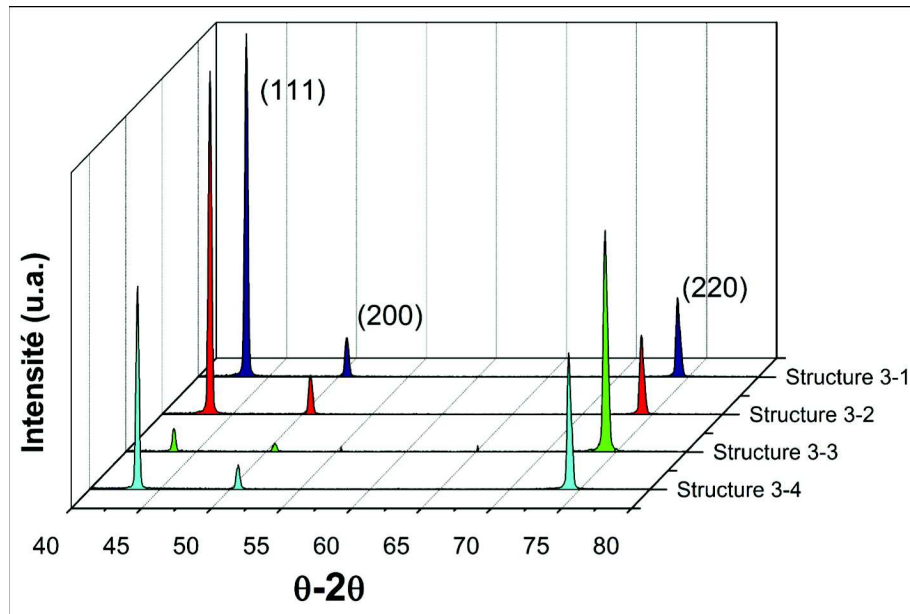


Fig. 3.15 – Spectres DRX en configuration $\theta/2\theta$ réalisés en incidente rasante $\Omega = 1^\circ$ des structures 3-1, 3-2, 3-3 et 3-4 comparées dans cette partie

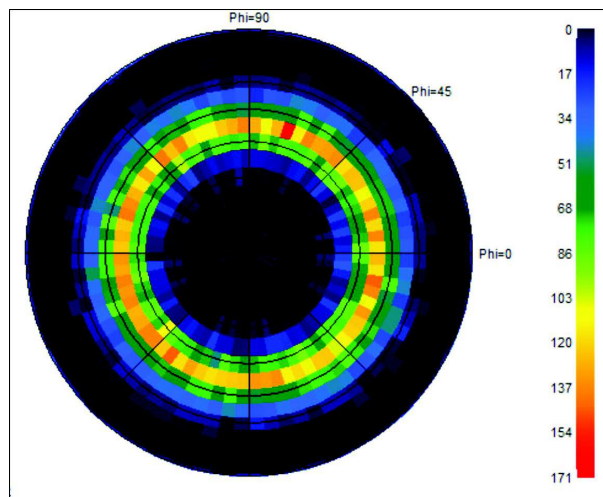


Fig. 3.16 – Figure de pôle mesurées par DRX sur la surface de Cu de la structure 3-3 sur le pic de diffraction caractéristique de l'orientation (220). *La structure est fibreuse montrant que les plans parallèles à la surface sont de la famille (220)*

Afin de n'étudier que l'impact de la cristallinité de la couche, nous avons vérifié avant collage que les surfaces mises en contact à RT possédaient des valeurs de rugosité surfacique, des tailles de grains ainsi que des caractéristiques d'hydrophilie similaires aux résultats précédents (données AFM et d'angle de goutte à l'eau non montrées ici). La bonne qualité du collage à l'échelle du substrat a également été vérifiée par SAM pour chacune des structures mises en œuvre. Aucune défautuosité n'est apparue sur les échantillons durant leur stockage à RT (scans SAM non montrés ici). La figure 3.17(a) compare l'évolution de l'énergie de fracture G_c estimée par la technique DCB des structures 3-2 et 3-3 selon la durée de stockage à RT. De façon surprenante considérant les résultats obtenus dans la partie précédente 3.3.2, la structure 3-3 se renforce avec une cinétique rapide alors qu'elle consiste en l'assemblage de couches de Cu déposée par la technique PVD. La texturation de la couche selon la famille de plans (110) semble être propice au renforcement de la tenue mécanique de l'assemblage.

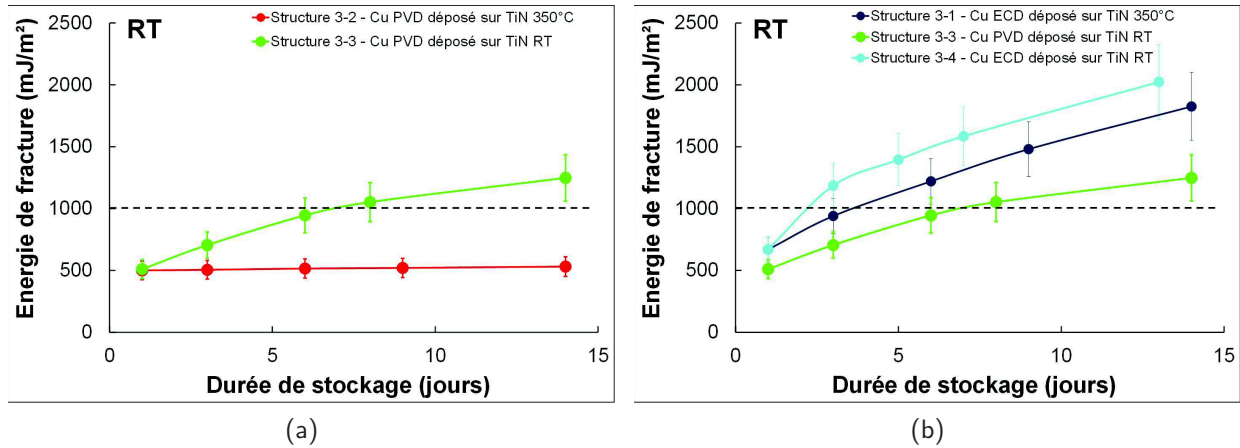


Fig. 3.17 – Évolution de l'énergie de fracture selon la durée de stockage à l'ambiante (a) des structures 3-2 et 3-3 (b) et des structures 3-1, 3-3 et 3-4

Les cinétiques d'oxydation de mono-cristaux de Cu ont déjà été mesurées dans une vaste gamme de température. Ainsi, la théorie de CABRERA et MOTT a pu être vérifiée en bon accord expérimental pour les plans (100) [50]. Cependant, de récentes études réalisées sur des dépôts de Cu polycristallins non texturés montrent des croissances d'oxyde très inhomogènes car très fortement dépendantes de l'orientation des grains [51–53]. De façon plus précise, la famille de plans (111) est souvent désignée comme ayant la cinétique d'oxydation la plus lente dans la gamme de température de RT à 100°C [44, 54, 55]. Ceci est en bon accord avec les différentes cinétiques de renforcement avec le stockage à RT constatées pour la structure 3-2 et 3-3.

En combinant cette étude cinétique liée à la cristallinité des dépôts avec les résultats de la partie précédente 3.3.2 sur l'incorporation d'impuretés, nous avons créé la structure 3-4 consistant en l'utilisation de la barrière TiN déposée à RT et du dépôt ECD. L'objectif est de combiner les cinétiques rapides induites par l'incorporation d'espèces inérante à l'utilisation du dépôt ECD avec la limitation de l'orientation majoritaire (111) obtenue dans la structure 3-1. La figure 3.15 et la table 3.5 montrent en effet des ratios r_1 et r_2 supérieurs pour la structure 3-4 comparés à ceux obtenus pour la structure 3-1 nous laissant penser à une moins forte texturation selon la famille de plans (111). La figure 3.17(b) montre l'évolution de l'énergie de fracture G_c évaluée par la technique DCB selon la durée de stockage à RT pour les structures 3-1, 3-3 et 3-4 montrant respectivement l'avantage offert par les impuretés présentes dans la subsurface du Cu, l'avantage offert par une cristallinité propice au renforcement et le cumul de ces deux effets. La structure 3-4 montre effectivement une cinétique de renforcement plus rapide que les deux autres empilements pour dépasser la valeur de 1 J.m^{-2} après trois jours de stockage à RT.

Nous avons ainsi montré que la cristallographie du dépôt de Cu avait un impact sur la cinétique du renforcement de la tenue mécanique à basse température. Un moyen de contrôler cette cristallographie a été mis en évidence en jouant sur les paramètres de dépôt de la barrière TiN dans les structures étudiées ici. Le cumul des effets de la cristallinité et de la physico-chimie de dépôt ont montré des résultats très intéressants permettant pour la première fois d'obtenir une énergie de fracture de 1 J.m^{-2} en moins de 3 jours de stockage à RT⁶.

6. Ces développements ont fait l'objet d'un dépôt de brevet français [41]

3.3.4 | Impact de la taille de grains

Nous allons ici étudier l'impact de la taille de grains des couches de Cu sur le mécanisme de renforcement de la tenue mécanique à basse température⁷. Nous avons déjà montré que le recuit Cu permet d'augmenter la taille de grains de la couche de Cu (figure 3.4) par des mécanismes de recristallisation et de croissance de grains [10, 57]. Afin de comparer des structures comportant des tailles de grains différentes, une solution technologique logique consisterait à ne pas recuire la couche de Cu avant polissage, nettoyage et collage. Cependant les couches de Cu déposées par les techniques ECD et PVD sont sujettes à un phénomène de croissance de grains non homogène activé dès RT appelé le *self-annealing* en termes anglophones [58]. A l'issue de cette évolution microstructurale aléatoire et difficilement contrôlable, les films présentent de larges distributions de tailles de grains qui ne sont donc pas pertinentes dans le cadre de l'étude que nous souhaitons adresser ici. C'est pourquoi nous avons utilisé une autre propriété des couches de Cu afin d'obtenir des couches de Cu stabilisées, homogènes et de tailles de grains différentes.

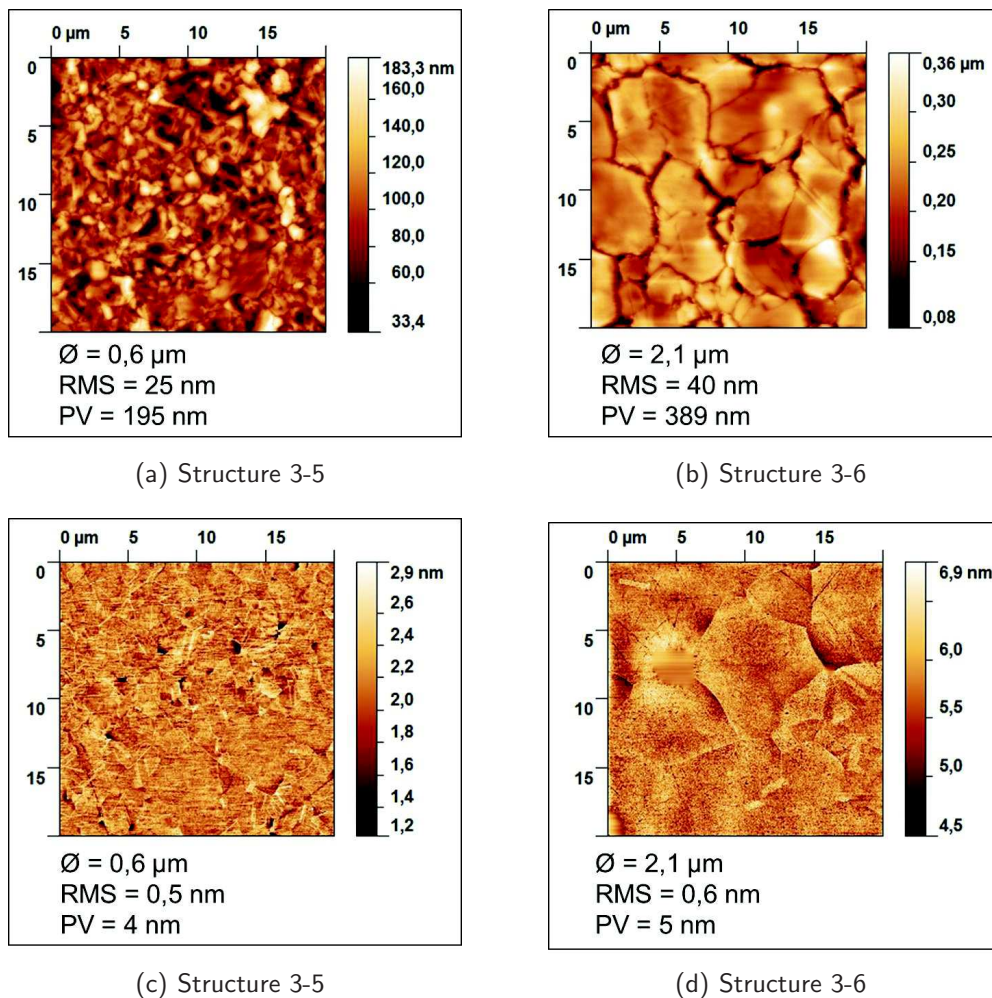


Fig. 3.18 – Scans AFM sur une surface de 20 x 20 μm² des surfaces de Cu des structures 3-5 et 3-6 (a) (b) Après recuit Cu (c) (d) Après polissage

Il est connu que l'application d'un recuit à une couche mince métallique a pour conséquence de faire grossir ses grains [59, 60]. Ils occupent alors toute l'épaisseur de la couche s'étendant de la barrière

7. Ces résultats ont été publiés en partie dans [56]

TiN à la surface. Leur diamètre en surface est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de sorte qu'ils peuvent s'apparenter à des cubes. A partir de ces observations, les structures 3-5 et 3-6 ont été imaginées (définies en table 3.2 page 66) et le comportement en collage va être détaillé dans cette partie. Ainsi, des épaisseurs respectives de 200 nm et 5 μm de Cu ont été déposées par la technique ECD sur une *seed-layer* PVD de 200 nm et recuites selon le procédé de recuit Cu. Les figures 3.18(a) et 3.18(b) montrent les scans AFM réalisés sur des surfaces de 20 x 20 μm^2 après ce recuit. Un facteur trois existe en effet entre les deux tailles de grains obtenues.

Puisque la grandeur d'intérêt extraite de cette étude est la tenue mécanique des assemblages dans la gamme de température de RT à 100°C, une attention tout particulière a été portée aux épaisseurs des couches de Cu collées afin de pouvoir comparer les structures entre elles. En effet, BERTHOLET *et al.* ont montré que la grandeur d'énergie de fracture G_c obtenue pour des empilements comprenant des couches minces métalliques était fonction au premier ordre de l'épaisseur de ces couches [11]. Suivant ces résultats, nous n'allons considérer dans un premier temps que seule l'épaisseur des couches a un impact sur cette mesure même s'il est bien connu que la taille de grains fait varier les propriétés mécaniques des couches métalliques [61]. L'utilisation de procédés de CMP avec enlèvements de matière maîtrisés a permis de coller de façon symétrique des couches de Cu de 250 nm dans les deux cas. Outre le fait de réduire l'épaisseur des couches de Cu, ces étapes de polissage permettent également d'accéder à des valeurs de rugosité équivalentes à celles obtenues dans les parties précédentes (figures 3.18(c) et 3.18(d)). A la vue des récents résultats présentés (partie 3.3.3), nous avons vérifié que la cristallinité des couches de Cu des structures 3-5 et 3-6. Celles-ci se sont révélés équivalente à la structure 3-1 puisqu'elles sont déposées sur le même type de barrière TiN (figure 3.19). Pour les deux structures, la qualité des collages à RT est satisfaisante sans défaut visible en SAM (scans non montrés ici). Le procédé global d'obtention de ces deux structures est présenté de façon schématique en figure 3.20.

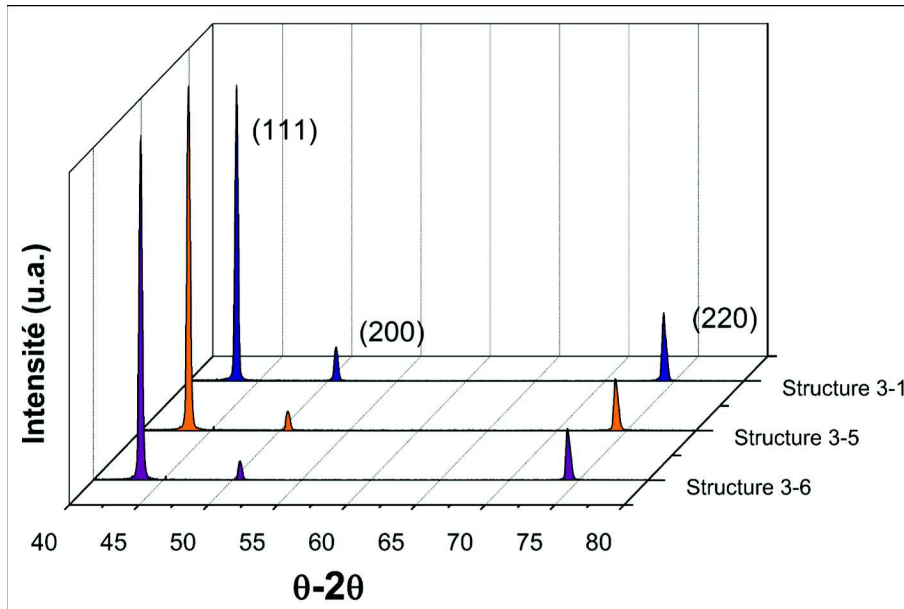


Fig. 3.19 – Spectres DRX en configuration $\theta/2\theta$ réalisés en incidence rasante $\Omega = 1^\circ$ des structures 3-1, 3-5 et 3-6

La figure 3.21(a) montre l'évolution des énergies de fracture G_c estimée par la technique DCB de la structure 3-5 et 3-6 après des recuits isochrones post-collage de 30 min. Les deux points obtenus à RT

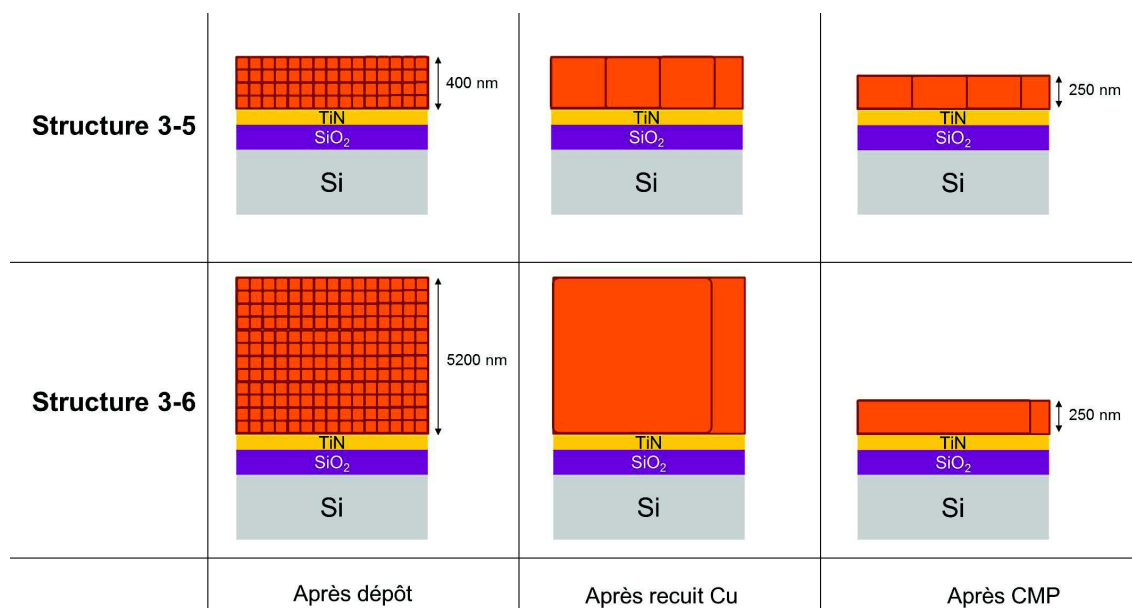


Fig. 3.20 – Représentation schématique du procédé global d'obtention des structures 3-5 et 3-6

ont été mesurés après un stockage à RT de 15 jours⁸. Une différence de $0,3 \text{ J.m}^{-2}$ est observée entre les deux structures ; la structure à petits grains montrant des valeurs d'énergie de fracture plus élevées. Afin d'évaluer l'aspect cinétique de ce renforcement, nous avons recuit ces deux mêmes structures à 75°C mais selon des durées différentes allant de 30 à 135 min (figure 3.21(b)). L'écart de tenue mécanique entre les deux structures diminue avec la durée de recuit jusqu'à ce que leur énergie de fracture atteigne la valeur asymptotique de $1,2 \text{ J.m}^{-2}$. L'observation des faciès de rupture après insertion complète de la lame nous permet de conclure que la fracture s'est propagée dans la couche de Cu_2O présente au niveau de l'interface de collage. Tous les échantillons utilisés pour les tests mécaniques ne présentent aucun défaut après stockage à RT ou recuits post-collage (scans SAM non montrés ici).

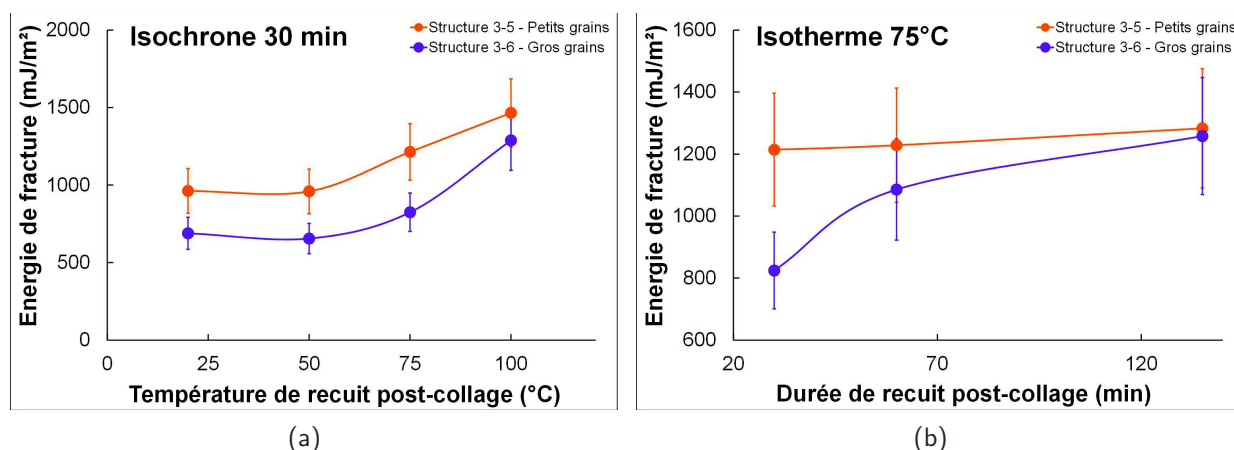


Fig. 3.21 – Évolution de l'énergie de fracture des structures 3-5 et 3-6 (a) Selon la température de recuit post-collage de 30 minutes (b) Selon la durée de recuit post-collage à 75°C

Il est intéressant de comparer les valeurs mesurées dans le cadre de cette étude consistant au collage de couches Cu de 250 nm d'épaisseur aux valeurs obtenues dans la partie 3.3.2 pour la structure 3-1

8. L'évolution de l'énergie de fracture avec le temps de stockage à RT n'a pas été traitée dans cette partie de l'étude

incluant des couches de Cu de 500 nm. Nous pouvons constater qu'ici, les valeurs sont inférieures de presque 50 % si l'on considère les valeurs à RT et 100°C. Ceci confirme donc la tendance annoncée dans la littérature sur l'accroissement des termes dissipatifs avec l'augmentation de l'épaisseur des couches métalliques [4, 11].

La structure 3-5 semble se renforcer plus rapidement puisque pour des durées de recuit de 30 minutes seulement, la tenue mécanique de la structure 6 est toujours inférieure (figure 3.21(a)). L'application de budget thermique plus long conduit à la même énergie de fracture pour les deux structures après 120 minutes de traitement thermique (figure 3.21(b)). Le fait que les deux structures atteignent la même valeur d'énergie de fracture conforte notre hypothèse selon laquelle l'épaisseur des couches impacte au premier ordre les termes dissipatifs inhérents à cette mesure.

Nous avons déjà vu que les phénomènes d'oxydation métallique étaient fortement liés à des mécanismes de diffusion. De façon plus précise, dans la théorie de CABRERA et MOTT, ce sont les ions métalliques qui diffusent à travers les premières couches d'oxyde pour réagir avec les molécules d'O₂ et d'H₂O adsorbées en surface [23]. La littérature relative aux couches minces polycristallines rapportent également que les joints de grains sont des chemins de diffusions privilégiés dans ce type de matériaux [62]. Nous pouvons ainsi penser que les premiers stades d'oxydation auront lieu de façon préférentiellement aux joints de grains avant le stade de croissance continue de la couche d'oxyde. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement sur des échantillons de Cu en surface libre par observation par microscopie électronique à balayage (MEB) [63]. La structure 3-5 comportant des petits grains possède une densité surfacique de joints de grains supérieure à la structure 3-6 (figure 3.18) ce qui peut expliquer que l'oxydation au niveau de l'interface soit plus rapide. Par ailleurs, les résultats obtenus par l'application d'une isotherme semblent montrer l'activation de la diffusion ionique volumique au sein des grains pour des temps de recuits plus longs [64, chap 13].

L'impact de la taille de grain sur le phénomène de renforcement à basse température a été montré. Ainsi, des cinétiques rapides de renforcement à basse température peuvent être obtenues pour des couches à petits grains. Les joints de grains ont ainsi été désignés comme des chemins privilégiés de diffusion. Augmenter leur densité surfacique accélère les phénomènes limités par la diffusion comme la diffusion. Le comportement de ces mêmes structures dans la gamme de température de 200 à 400°C sera également présenté dans le chapitre 4 suivant.

Différents paramètres influents sur le renforcement des assemblages Cu-Cu collés après activation CMP dans la gamme de température de RT à 100°C ont été distingués. Industriellement parlant, il est très intéressant de pouvoir prédire le comportement de ces couches et ainsi adapter au mieux les traitements thermiques à appliquer aux structures après collage des surfaces. C'est pourquoi, nous allons détailler une méthodologie afin de modéliser le phénomène d'oxydation au niveau de l'interface de collage. En nous appuyant sur la littérature existante, nous allons en particulier extraire les valeurs des énergies d'activation du phénomène de renforcement à basse température dans différentes configurations.

3.4 | Modélisation du phénomène de renforcement à basse température

Depuis les années 1920, un intérêt tout particulier a été porté à la modélisation du phénomène d'oxydation métallique en configuration de surface libre [27]. Motivé par l'utilisation du Cu comme

interconnexion électrique dans les circuits intégrés, ces modèles ont été adaptés à l'oxydation de ce métal afin de prévoir son comportement en température entre les différentes étapes de procédé [65]. Nous avons vu que le phénomène de renforcement de la tenue mécanique des structures assemblées par collage Cu-Cu après activation CMP était lui aussi lié à un mécanisme d'oxydation. L'environnement encapsulé du collage fait de notre configuration un cas d'étude inédit dans lequel nous allons chercher à modéliser et comprendre la cinétique des phénomènes mis en jeu. Pour cela, nous allons détailler le formalisme et les principes de bases que nous allons utiliser ensuite afin de mieux appréhender les résultats exposés dans la partie 3.3 précédente. Des axes d'étude seront enfin abordés afin d'étendre plus loin le modèle proposé.

3.4.1 | Théorie cinétique et loi d'Arrhenius

Principe de la diffusion dans les solides

Le modèle d'oxydation développé étant inspiré de la théorie de la diffusion dans les solides, nous allons rappeler ici les principes de ce phénomène. Un mouvement diffusif à l'état solide est lié à la migration d'un atome vers un défaut présent dans la matrice appelé lacune. Initialement à une position d'équilibre et vibrant à la fréquence ν_0 (dite fréquence de Debye), l'atome a une probabilité ν de sauter la barrière de potentiel U le séparant de la lacune telle que :

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (3.3)$$

avec $k = 1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann et T la température du système en K. Nous pouvons remarquer que cette probabilité suit la loi des distributions de Boltzmann ce qui explique que la diffusion est connue comme étant un phénomène thermiquement activé. Cependant, dans un système à l'équilibre, ce même atome a une probabilité identique de revenir à son site initial. Afin que le transport de matière soit possible, une force motrice supplémentaire F doit être présente dans le système afin de diriger le flux diffusif. Cette force peut être d'origine chimique, mécanique, électrique ou thermique [64, chap 3].

Lois de croissance des oxydes métalliques

Si nous appliquons ce principe à un système d'oxydation métallique [27] en considérant le diagramme d'énergie potentielle (figure 3.22) vue par un ion métallique à proximité de l'interface métal-oxyde, la probabilité de saut d'un ion initialement positionné en A au dessus de la barrière W jusqu'à la lacune située à une distance a^* s'écrit comme suit :

$$\nu_n = \nu \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{qa^*F}{kT}\right) \quad (3.4)$$

avec q la charge de l'ion métallique en C et F l'intensité du champ électrique présent dans la couche d'oxyde. Ce champ est la conséquence de la différence de potentiel électrique ΔV existante entre l'interface métal-oxyde et la surface sur laquelle des molécules d' O_2 et H_2O sont adsorbées. Il s'exprime donc comme $\Delta V/x$; x étant l'épaisseur du film d'oxyde. On considère ici W la hauteur de la première barrière comme étant la somme des énergies U et W_i correspondantes respectivement à l'énergie d'activation de la diffusion et la chaleur latente de l'ion métallique dans l'oxyde (figure 3.22).

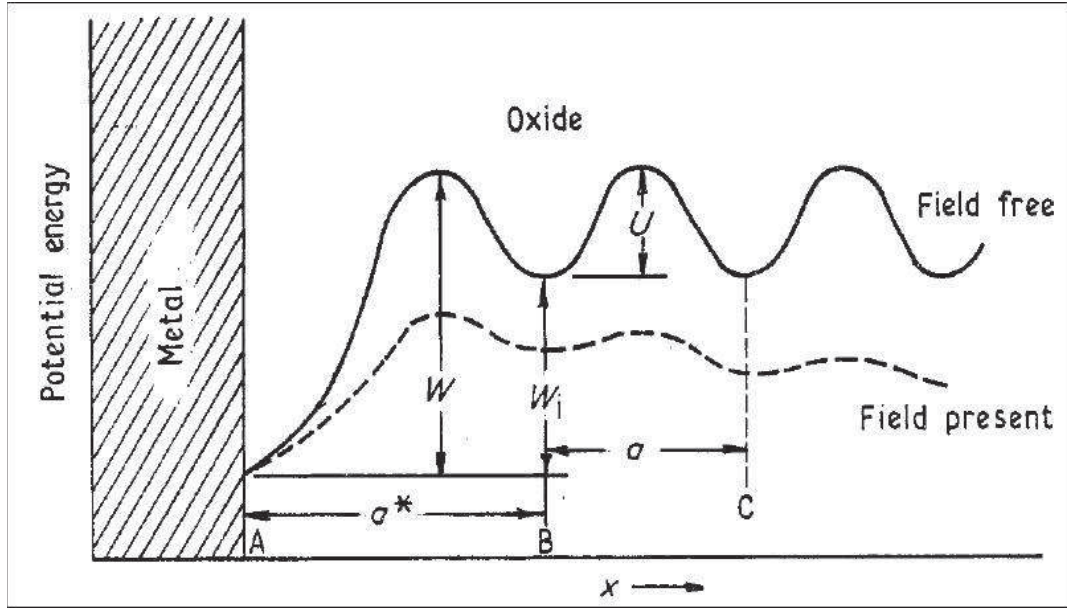


Fig. 3.22 – Représentation schématique du diagramme d'énergie potentielle à proximité de l'interface métal-oxyde et de l'action du champ électrostatique [27]

On extrait alors la vitesse de croissance de l'oxyde telle que :

$$\frac{dx}{dt} = N' \cdot \Omega \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{qa^* \Delta V}{xkT}\right) \quad (3.5)$$

avec N' le nombre d'ions métalliques disponibles par unité de surface pour diffuser à travers la couche d'oxyde et Ω le volume d'oxyde produit par chaque ion métallique.

Si on pose $u = N' \cdot \Omega \cdot \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$ et $x_1 = qa^* \Delta V / kT$, on peut écrire :

$$\frac{dx}{dt} = u \cdot \exp\left(-\frac{x_1}{x}\right) \quad (3.6)$$

qui peut ensuite être intégrée en considérant $x \ll x_1$ [23] :

$$t = \frac{1}{u} \int_0^x \exp\left(-\frac{x_1}{x}\right) \cdot dx \quad (3.7)$$

pour finalement obtenir une loi de croissance logarithmique-inverse [23] telle que :

$$\frac{1}{x} = A - B \cdot \ln t \quad (3.8)$$

Nous avons développé ici le premier régime de croissance défini par CABRERA et MOTT dans lequel les ions diffusent selon le champ électrique présent dans la couche d'oxyde [23]. Cette loi de croissance logarithmique inverse a récemment été mesurée expérimentalement sur des films de Cu déposée par la technique d'évaporation au cours de leur oxydation à RT sous atmosphère ambiante [65]. Cependant dans cette approche, nous constatons que l'intensité de ce champ diminue avec l'augmentation d'épaisseur jusqu'à atteindre une valeur limite à partir de laquelle le régime de croissance va changer.

Dans la gamme de température de 100 à 300°C, certains auteurs ont modélisé ce même phénomène d'oxydation à l'air ambiant sur des films de Cu déposés sur substrats de Si en prenant en compte ce

changement de régime [66]. Pour cela, ils ont considéré une loi de croissance parabolique (en racine carrée) en estimant que pour de faibles champs électriques la vitesse de croissance est directement proportionnelle à cette valeur de champ [27]. Une nouvelle loi de croissance peut donc être obtenue :

$$\frac{dx}{dt} = \left[\frac{\nu a^2 q}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \right] \cdot \frac{\Delta V}{x} \quad (3.9)$$

qui peut être écrite sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{x}$$

et pouvant être intégrée sous la forme d'une loi de croissance parabolique [23] :

$$x = C \cdot t^D \quad (3.10)$$

Cinétique et loi d'Arrhenius

L'ensemble de la littérature relative au phénomène d'oxydation métallique dans la gamme de température et d'épaisseurs considérées dans notre étude désigne la diffusion ionique comme étant l'étape limitant la cinétique du phénomène. Dans notre cas, le problème peut donc être adressé en utilisant le formalisme d'Arrhenius. Le coefficient de diffusion $D(T)$ des ions à travers la couche d'oxyde en fonction de la température peut être exprimé comme suit :

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.11)$$

Avec D_0 le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation du système. Puisque le phénomène cinétique est contrôlé par la diffusion, sa longueur de diffusion $L \sim \sqrt{Dt}$ [64, chap 3]. Si nous traçons l'épaisseur de l'oxyde au carré en fonction du temps, la pente de la droite obtenue nous permet d'évaluer les valeurs de D pour chacune des températures investiguées. De plus, nous déduisons de l'équation 3.11 :

$$\ln D(T) = \ln D_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (3.12)$$

La droite représentant $\ln D(T)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne accès à une pente égale à $-\frac{E_a}{k}$, nous permettant donc d'extraire la valeur de l'énergie d'activation globale du phénomène.

3.4.2 | Application au phénomène de renforcement

Cette partie consiste en l'extraction des valeurs d'énergies d'activation E_a des structures 1 et 2 ayant été stockées à RT et recuites à 75°C et 100°C (données issues de la partie 3.3.2). Pour cela, nous allons poser certaines hypothèses afin de traiter notre configuration de collage spécifique :

- La configuration étant purement symétrique, les deux couches de Cu participent au phénomène d'oxydation au niveau de l'interface de collage.
- L'énergie de fracture G_c de 2,5 J.m⁻² correspond à la présence de 4 nm de Cu₂O au niveau de l'interface de collage en bon accord avec nos mesures d'ellipsométrie (tables 3.3 et 3.4) et les observations de la littérature [1].
- Les surfaces sont collées avec une épaisseur d'oxyde initiale de 0,2 nm. Nos mesures d'ellipsométrie n'étant pas assez sensibles aux faibles épaisseurs, nous nous basons sur des valeurs déjà

publiées après polissage CMP et évaluée par Spectrométrie Photoélectronique X (XPS) [67].

Notre démarche de modélisation comporte les étapes suivantes :

1. Nous considérons que l'évolution temporelle de notre énergie de fracture G_c suit la même tendance que notre loi de croissance d'épaisseur d'oxyde au niveau de l'interface de collage. Puisque deux types de lois ont été mesurées expérimentalement dans notre gamme de température et d'épaisseurs considérées [65, 66], nous ajustons les lois à nos courbes expérimentales par régression selon les équations 3.8 et 3.10 (avec $D = 1/2$). Pour chacune des deux lois, des deux types de couches de Cu et des trois températures investiguées, les écarts modèle-expérience Δ sont extraits et rapportés en table 3.6. Dans tous les cas, nous observons que la loi logarithmique-inverse donne de meilleurs résultats.

Structure	Température	Loi logarithmique-inverse	Loi parabolique avec $D = \frac{1}{2}$
Structure 3-1 - ECD	RT	$\Delta = 1,6\%$	$\Delta = 6,6\%$
	75°C	$\Delta = 2,2\%$	$\Delta = 41\%$
	100°C	$\Delta = 2,0\%$	$\Delta = 43\%$
Structure 3-2 - PVD	RT	$\Delta = 5,5\%$	$\Delta = 48\%$
	75°C	$\Delta = 6,3\%$	$\Delta = 37\%$
	100°C	$\Delta = 2,7\%$	$\Delta = 30\%$

Tab. 3.6 – Tableau récapitulatif des écarts modèle-expérience Δ extraits des régressions logarithmique-inverse et parabolique ajustées aux évolutions d'énergie de fracture G_c des structures 3-1 et 3-2

2. Selon la structure étudiée et les températures considérées, les durées t_m nécessaires à l'obtention de l'énergie de fracture asymptotique de 2,5 J.m⁻² sont soit directement lues graphiquement sur les figures 3.11(a) et 3.11(b), soit extrapolées à partir des lois logarithmique-inverse issue de la régression précédente. Ces valeurs sont reportées en (table 3.7).
3. On associe ensuite la grandeur de longueur de diffusion L associée à la création de 2 nm de Cu₂O à t_m afin d'en extraire les coefficients de diffusion $D(T)$ des deux structures pour toutes les températures (table 3.7).
4. En traçant $\ln D(T)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (figure 3.23), l'équation 3.12 nous permet d'extraire des énergies d'activation $E_a = 0,9 \pm 0,1$ eV et $E_a = 2,3 \pm 0,5$ eV respectivement pour les structures 1 et 2. Les incertitudes de mesures ont été respectivement déterminées pour les températures et les coefficients de diffusion en considérant un écart de température de 10°C et une erreur de 15% sur les t_m extraits. Ainsi, une incertitude très importante est obtenue pour le renforcement à l'ambiante de la structure 3-2 au vue de la cinétique très lente observée dans ce cas. C'est pourquoi nous avons forcé le passage de la droite par les points correspondants aux températures de 75 et 100°C. La pertinence de ces valeurs sera discuté plus en détails dans la partie suivante.

Structure	Température	t_m en s	$D(T)$ en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
Structure 3-1 - ECD	RT	$5,18.10^6$ (mesurée)	$7,64.10^{-21}$
	75°C	$2,50.10^4$ (extrapolée)	$1,58.10^{-18}$
	100°C	$1,80.10^3$ (mesurée)	$2,24.10^{-17}$
Structure 3-2 - PVD	RT	$4,44.10^{13}$ (extrapolée)	$8,92.10^{-28}$
	75°C	$1,05.10^6$ (extrapolée)	$8,92.10^{-20}$
	100°C	$3,60.10^4$ (mesurée)	$8,92.10^{-18}$

Tab. 3.7 – Tableau récapitulatif des durées nécessaires t_m pour atteindre l'énergie de fracture G_c de $2,5 \text{ J.m}^{-2}$ extraites par mesures directes ou extrapolation et les coefficients de diffusion $D(T)$ déduits pour chacune des structures 3-1 et 3-2 à chacune des températures considérées

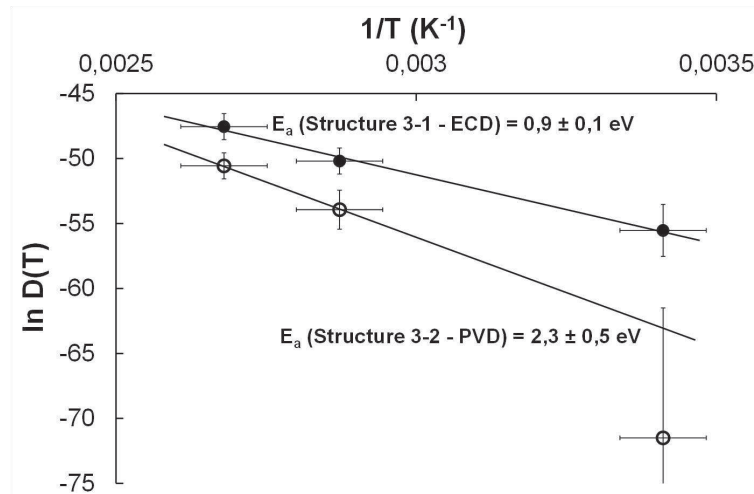


Fig. 3.23 – Courbes d'Arrhenius des structures 3-1 et 3-2 permettant l'extraction des énergies d'activation du système

3.4.3 | Discussion sur la diffusion et l'oxydation

La modélisation du phénomène d'oxydation au niveau de l'interface de collage a permis d'extraire des valeurs d'énergies d'activation pour deux configurations comprenant des couches déposées par la technique ECD ou PVD. Nous pouvons comparer nos énergies à celle obtenue par NIKA et HALL qui ont rapporté des valeurs comprises entre 0,87 et 1,89 eV dans le cadre de l'oxydation de films de Cu à l'air ambiant dans la gamme de température de 100 à 300°C. D'une façon similaire à ce que nous avons pu observer, ils rapportent également des énergies d'activation plus élevées pour des films de Cu déposés par la technique d'évaporation que pour des films obtenus par la technique ECD [66]. La technique de dépôt par évaporation se déroulant sous vide, peu d'impuretés sont incorporées au sein de la couche ce qui peut expliquer que le comportement en oxydation de ces couches soit proche de celui observé dans la cas des couches obtenues par la technique PVD.

Même si l'énergie d'activation de la structure 3-1 est proche des valeurs de la littérature, la valeur associée à la structure 3-2 diffère d'environ 20% par rapport aux oxydations les plus lentes observées en

surface libre. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces différences. Tout d'abord, nos surfaces ont subies une activation par CMP et un nettoyage de type brossage qui ont pu modifier les propriétés surfaciques de nos couches de Cu par l'introduction d'inhibiteurs de corrosion notamment [68, 69]. De plus, puisque nos surfaces sont encapsulées (par le collage direct de l'une sur l'autre), une quantité limitée de O_2 et H_2O est disponible pour participer à l'oxydation des couches de Cu. Cette quantité a été estimée par l'utilisation de la technique de caractérisation XRR dans le cas des collages Si-Si hydrophiles à deux monocouches de H_2O [70].

Il paraît intéressant de considérer cette première étude préliminaire comme un moyen efficace de prévoir le budget thermique nécessaire à l'obtention d'une énergie de fracture G_c précise. Puisque nous étudions des phénomènes diffusifs et que nous avons vu que les joints de grains jouaient un rôle important pour de courtes durées de stockage ou de recuit (partie 3.3.4), leur contribution pourrait également être évaluée par l'introduction d'un coefficient de diffusion spécifique tel que D_{GB} [64, chap 13]. Enfin, nos études sur la texturation des surfaces de Cu par l'utilisation de différentes barrières TiN pourrait également permettre l'extraction de grandeurs caractéristiques à l'oxydation de grains de Cu selon leur orientation.

3.5 | Conclusions

Tout au long de ce chapitre, nous avons étudié le mécanisme principal de renforcement de l'interface de collage dans le cas de couches de Cu collées après une activation CMP. Le mécanisme préétabli par des études antérieures a été relié à la création d'une couche de Cu_2O continue au niveau de l'interface renforçant ainsi la tenue mécanique des assemblages. Nous avons étudié l'impact de différents paramètres sur ce phénomène.

Il est ainsi apparu que l'atmosphère de collage avait un impact important sur le renforcement à basse température. Coller les surfaces dans une atmosphère dont l'humidité relative est importante (à l'atmosphère de salle blanche notamment – 40% d'humidité relative –) révèle des cinétiques de renforcement plus rapide comparées aux assemblages réalisés sous vide secondaire.

La pureté des couches de Cu assemblées semblent également avoir un impact puisque des couches obtenues par la technique ECD et PVD ont des comportements différents face à l'oxydation. L'utilisation d'un procédé innovant d'immersion plasma a montré qu'en effet l'incorporation d'espèces dans la subsurface des couches de Cu modifiait la cinétique de leur oxydation.

Le Cu étant un matériau polycristallin, l'orientation cristallographique des grains composant les couches collées influe elle-aussi sur la cinétique de renforcement des assemblages. Les familles de plans (110) et (100) semblent en effet avoir des cinétiques d'oxydation plus rapides que la famille de plan (111). Technologiquement, la texturation des couches a été possible en changeant la température de dépôt de la barrière TiN.

Tirant parti d'une propriété microstructurale des couches minces métalliques reliant l'épaisseur à la taille de grain après un recuit adapté, l'influence de la taille de grain des couches de Cu a également été évaluée. Il est ainsi apparu que de plus faibles tailles de grains conduisaient à une densité surfacique de joints de grains plus importante au niveau de l'interface. L'oxydation métallique étant un phénomène diffusif, les joints de grains apparaissent comme des chemins privilégiés à la diffusion et favorisent donc des cinétiques rapides de renforcement.

A l'aide des théories classiques de l'oxydation métallique dans la gamme de température et d'épaisseur considérée, nous avons modélisé les cinétiques d'oxydation des couches de Cu dans l'environnement inédit du collage direct. Des valeurs d'énergie d'activation ont ainsi pu être extraites et discutées en comparaison des valeurs rapportées dans la littérature. La méthodologie développée dans ce chapitre est un outil indispensable afin d'adapter les budgets thermiques appliqués aux structures après collage et obtenir une tenue mécanique précise et en adéquation avec les besoins applicatifs.

Cependant dans la gamme de température étudiée dans ce chapitre, les couches de Cu sont toujours séparées par une couche d'oxyde de Cu diminuant la conductivité électrique verticale recherchée dans des applications d'intégration 3D notamment. C'est pourquoi nous allons nous intéresser à une gamme de température plus élevée dans le chapitre 4 suivant et suivre les mécanismes de scellement dans les couches de Cu à l'échelle de la microstructure.

BILAN

Le renforcement de la tenue mécanique du collage Cu-Cu activé par la technique CMP stocké à basse température est dépendant de divers paramètres. L'atmosphère de collage humide, la présence d'impuretés dans les couches de Cu, l'orientation cristallographique préférentielle selon la famille de plans (110) et une petite taille de grain conduisent à de fortes cinétiques de renforcement. Ce phénomène suit une loi d'oxydation inverse-logarithmique et peut être traité par un formalisme d'Arrhénius.

Bibliographie

- [1] L. DI CIOCCIO, P. GUEGUEN, R. TAIBI, D. LANDRU, G. GAUDIN, C. CHAPPAZ, F. RIEUTORD, F. d. CRECY, I. RADU, L. L. CHAPELON et L. CLAVELIER, « An Overview of Patterned Metal/Dielectric Surface Bonding : Mechanism, Alignment and Characterization », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, p. P81–P86, 2011. 62, 63, 67, 75, 88
- [2] Y. BEILLARD, S. MOREAU, L. DI CIOCCIO, P. COUDRAIN, G. ROMANO, A. NOWODZINSKI, F. AUSSÉNAC, P. J. JOUNEAU, E. ROLLAND et T. SIGNAMARCHEIX, « Advances Toward Reliable High Density Cu–Cu Interconnects by Cu–SiO₂ Direct Hybrid Bonding », IEEE, Cork, Irlande, 2014. 62
- [3] P. GUEGUEN, L. D. CIOCCIO, P. GERGAUD, M. RIVOIRE, D. SCEVOLA, M. ZUSSY, A. M. CHARVET, L. BALLY, D. LAFOND et L. CLAVELIER, « Copper Direct-Bonding Characterization and Its Interests for 3d Integration », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, p. H772–H776, 2009. 62, 65, 67, 69
- [4] F. BAUDIN, *Contribution à l'étude des phénomènes mis en jeu par le collage direct à basse température de couches et oxydes métalliques*. PhD Thesis, Grenoble, 2013. 62, 67, 69, 85
- [5] P. GUEGUEN, L. DI CIOCCIO, M. RIVOIRE, D. SCEVOLA, M. ZUSSY, A. M. CHARVET, L. BALLY, D. LAFOND et L. CLAVELIER, « Copper direct bonding for 3d integration », in *International Interconnect Technology Conference (IITC)*, p. 61–63, 2008. 62, 65
- [6] F. RIEUTORD, J. EYMERY, F. FOURNEL, D. BUTTARD, R. OESER, O. PLANTEVIN, H. MORICEAU et B. ASPAR, « High-energy X-Ray Reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding », *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 125408, 2001. 63
- [7] P. C. ANDRICACOS, C. UZOH, J. O. DUKOVIC, J. HORKANS et H. DELIGIANI, « Damascene copper electroplating for chip interconnections », *IBM Journal of Research and Development*, vol. 42, p. 567–574, 1998. 64
- [8] S.-Q. WANG, « Barriers Against Copper Diffusion into Silicon and Drift Through Silicon Dioxide. », *MRS Bulletin*, vol. 19, p. 30–40, 1994. 64
- [9] S.-Q. WANG, I. RAALJMAKERS, B. J. BURROW, S. SUTHAR, S. REDKAR et K.-B. KIM, « Reactively sputtered TiN as a diffusion barrier between Cu and Si », *Journal of Applied Physics*, vol. 68, p. 5176–5187, 1990. 64
- [10] V. CARREAU, *Contrôle microstructural du cuivre aux dimensions nanométriques : Application à la maîtrise de la résistivité des interconnexions en microélectronique*. PhD Thesis, Grenoble, 2008. 64, 72, 77, 82
- [11] Y. BERTHOLET, B. OLBRECHTS, B. LEJEUNE, J.-P. RASKIN et T. PARDOEN, « Molecular bonding aided by dissipative inter-layers », *Acta Materialia*, vol. 55, p. 473–479, 2007. 67, 83, 85
- [12] E. D. PALIK, *Handbook of Optical Constants of Solids*. New York : Academic Press, 1985. 67
- [13] P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA, V. CARRON et M. VERDIER, « Kinetics of low temperature direct copper–copper bonding », *Microsyst Technol*, vol. 21, p. 995–1001, 2015. 67, 71
- [14] U. GOSELE, H. STENZEL, T. MARTINI, J. STEINKIRCHNER, D. CONRAD et K. SCHEERSCHMIDT, « Self propagating room temperature silicon wafer bonding in ultrahigh vacuum », *Applied Physics Letters*, vol. 67, p. 3614–3616, 1995. 67

- [15] F. FOURNEL, H. MORICEAU, C. VENTOSA, L. LIBRALESSO, Y. L. TIEC, T. SIGNAMARCHEIX et F. RIEUTORD, « Low Temperature Wafer Bonding », *ECS Trans.*, vol. 16, p. 475–488, 2008. 67, 71
- [16] H.-J. K. LEE, A. KIM, J. JEON, D. KIM, K. WOO et B. PARK, « Influence of Interfacial Particles on Unbonded Area in Semiconductor Wafer Bonding : An Experimental Approach », *ECS Trans.*, vol. 50, p. 71–76, 2013. 67
- [17] B. ASPAR, C. LAGAHE-BLANCHARD, N. SOUSBIE, J. MARGAIL et H. MORICEAU, « New Generation of Structures Obtained by Direct Wafer Bonding of Processed Wafers », *ECS Trans.*, vol. 3, p. 79–90, 2006. 68
- [18] Q.-Y. TONG, Q. GAN, G. FOUNTAIN, G. HUDSON et P. ENQUIST, « Low temperature bonding of silicon oxide covered wafers using diluted HF etching », *Applied Physics Letters*, vol. 85, p. 2762–2764, 2004. 68
- [19] P. A. THIEL et T. E. MADEY, « The interaction of water with solid surfaces : Fundamental aspects », *Surface Science Reports*, vol. 7, p. 211–385, 1987. 69
- [20] G. B. RAUPP et J. A. DUMESIC, « Adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, and water on titania surfaces with different oxidation states », *J. Phys. Chem.*, vol. 89, p. 5240–5246, 1985. 69
- [21] A. HODGSON et S. HAQ, « Water adsorption and the wetting of metal surfaces », *Surface Science Reports*, vol. 64, p. 381–451, 2009. 69
- [22] A. ROTH, *Vacuum Technology*. Amsterdam : Elsevier, 1996. 69
- [23] N. CABRERA et N. F. MOTT, « Theory of the oxidation of metals », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 12, p. 163, 1949. 70, 71, 75, 85, 87, 88
- [24] F. FOURNEL, L. CONTINNI, C. MORALES, J. D. FONSECA, H. MORICEAU, C. M. COCHER, F. RIEUTORD, A. BARTHELEMY et I. RADU, « Direct Bonding Energy in Anhydrous Atmosphere », *ECS Trans.*, vol. 50, p. 3–16, 2013. 71
- [25] F. FOURNEL, L. CONTINNI, C. MORALES, J. DA FONSECA, H. MORICEAU, F. RIEUTORD, A. BARTHELEMY et I. RADU, « Measurement of bonding energy in an anhydrous nitrogen atmosphere and its application to silicon direct bonding technology », *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 104907, 2012. 71
- [26] W. R. WAMPLER, T. SCHOBET et B. LENGELER, « Precipitation and trapping of hydrogen in copper », *Philosophical Magazine*, vol. 34, p. 129–141, 1976. 71
- [27] K. R. LAWLESS, « The oxidation of metals », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 37, p. 231, 1974. 71, 75, 85, 86, 87, 88
- [28] K. KONDO, N. YAMAKAWA, Z. TANAKA et K. HAYASHI, « Copper damascene electrodeposition and additives », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 559, p. 137–142, 2002. 71
- [29] P. WILLIAMS, « Secondary Ion Mass Spectrometry », *Annual Review of Materials Science*, vol. 15, no. 1, p. 517–548, 1985. 72
- [30] J. P. BARNES, V. CARREAU et S. MAITREJEAN, « ToF-SIMS imaging of Cl at Cu grain boundaries in interconnects for microelectronics », *Applied Surface Science*, vol. 255, p. 1564–1568, 2008. 72

- [31] P. J. DING, W. WANG, W. A. LANFORD, S. HYMES et S. P. MURARKA, « Investigation of the mechanism responsible for the corrosion resistance of B implanted copper », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 85, p. 260–263, 1994. 76
- [32] Z. E. HORVÁTH, G. PETŐ, Z. PÁSZTI, E. ZSOLDOS, E. SZILÁGYI, G. BATTISTIG, T. LOHNER, G. L. MOLNÁR et J. GYULAI, « Enhancement of oxidation resistance in Cu and Cu(Al) thin layers », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 148, p. 868–871, 1999.
- [33] Z.-C. WU, Y.-L. LIU et M.-C. CHEN, « Effects of BF^{2+} implantation on the oxidation resistance of copper films », *Thin Solid Films*, vol. 346, p. 186–190, 1999. 76
- [34] M. COIG, F. MILESI, N. PAYEN, S. REBOH, F. MAZEN, A. LANTERNE, J. LE PERCHEC, S. GALL et Y. VESCHETTI, « Solar cells doping by beam line and plasma immersion ion implantation », in *the 20th International Conference on Ion Implantation Technology (IIT)*, p. 1–4, 2014. 76, 77
- [35] J. V. MANTESE, I. G. BROWN, N. W. CHEUNG et G. A. COLLINS, « Plasma-Immersion Ion Implantation », *MRS Bulletin*, vol. 21, p. 52–56, 1996. 76
- [36] A. ANDERS, « Metal plasma immersion ion implantation and deposition : a review », *Surface and Coatings Technology*, vol. 93, p. 158–167, 1997.
- [37] R. W. THOMAE, « Plasma-immersion ion implantation », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 139, p. 37–42, 1998. 76
- [38] M. PARK, S. BAEK, S. KIM et S. E. KIM, « Argon plasma treatment on Cu surface for Cu bonding in 3d integration and their characteristics », *Applied Surface Science*, vol. 324, p. 168–173, 2015. 76
- [39] S. ALEXANDROVA, E. HALOVA, A. SZEKERES, E. VLAIKOVA, M. GARTNER et M. ANASTASESCU, « Annealing of Si surface region modified by plasma immersion implantation of nitrogen », *J. Phys. : Conf. Ser.*, vol. 356, p. 012031, 2012. 77
- [40] S. MURAMOTO, J. BRISON et D. G. CASTNER, « Exploring the surface sensitivity of TOF-secondary ion mass spectrometry by measuring the implantation and sampling depths of Bi(n) and C60 ions in organic films », *Anal. Chem.*, vol. 84, p. 365–372, 2012. 77
- [41] P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA et H. MORICEAU, « Procédé de réalisation d’une structure par assemblage d’au moins deux éléments par collage direct », 2014. *Demande de brevet français* 78, 81
- [42] M. MCLEAN, « Determination of the surface energy of copper as a function of crystallographic orientation and temperature », *Acta Metallurgica*, vol. 19, p. 387–393, 1971. 78
- [43] D. B. BUTRYMOWICZ, J. R. MANNING et M. E. READ, « Diffusion in Copper and Copper Alloys. Part I. Volume and Surface Self Diffusion in Copper », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 2, p. 643–656, 1973. 78
- [44] G. ZHOU, *Dynamics of copper oxidation investigated by in situ UHV-TEM*. PhD Thesis, University of Pittsburg, USA, 2003. 78, 81

- [45] S. VAIDYA et A. K. SINHA, « Effect of texture and grain structure on electromigration in Al-0.5%Cu thin films », *Thin Solid Films*, vol. 75, p. 253–259, 1981. 79
- [46] E. PENILLA et J. WANG, « Pressure and Temperature Effects on Stoichiometry and Microstructure of Nitrogen-Rich TiN Thin Films Synthesized via Reactive Magnetron DC-Sputtering », *Journal of Nanomaterials*, vol. 2008, p. 267161, 2008. 79
- [47] K. ABE, Y. HARADA et H. ONODA, « Study of crystal orientation in Cu film on TiN layered structures », *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 17, p. 1464–1469, 1999. 79
- [48] A. GANGULEE, « Structure of electroplated and vapor deposited copper films. II. Effects of annealing », *Journal of Applied Physics*, vol. 43, p. 3943–3948, 1972. 79
- [49] C. DETAVERNIER, A. S. ÖZCAN, J. JORDAN-SWEET, E. A. STACH, J. TERSOFF, F. M. ROSS et C. LAVOIE, « An off-normal fibre-like texture in thin films on single-crystal substrates », *Nature*, vol. 426, p. 641–645, 2003. 79
- [50] F. W. YOUNG JR., J. V. CATHCART et A. T. GWATHMEY, « The rates of oxidation of several faces of a single crystal of copper as determined with elliptically polarized light », *Acta Metallurgica*, vol. 4, p. 145–152, 1956. 81
- [51] F. M. LEIBSLE, « STM studies of oxygen-induced structures and nitrogen coadsorption on the Cu(100) surface : evidence for a one-dimensional oxygen reconstruction and reconstructive interactions », *Surface Science*, vol. 337, p. 51–66, 1995. 81
- [52] M. LAMPIMÄKI, K. LAHTONEN, M. HIRSIMÄKI et M. VALDEN, « Nanoscale oxidation of Cu(100) : Oxide morphology and surface reactivity », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, p. 034703, 2007.
- [53] J. C. YANG, M. D. BHARADWAJ, G. ZHOU et L. TROPIA, « Surface Kinetics of Copper Oxidation Investigated by In Situ Ultra-high Vacuum Transmission Electron Microscopy », *Microscopy and Microanalysis*, vol. 7, p. 486–493, 2001. 81
- [54] F. WIAME, V. MAURICE et P. MARCUS, « Initial stages of oxidation of Cu (111) », *Surface Science*, vol. 601, p. 1193–1204, 2007. 81
- [55] S. YAMAMOTO, K. ANDERSSON, H. BLUHM, G. KETTELER, D. E. STARR, T. SCHIROS, H. OGASAWARA, L. G. M. PETTERSSON, M. SALMERON et A. NILSSON, « Hydroxyl Induced Wetting of Metals by Water at Near-Ambient Conditions », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, p. 7848–7850, 2007. 81
- [56] P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA et M. VERDIER, « Copper Grain Size Effects in Direct Metallic Bonding Process », *Microelectronic Engineering*, 2015. *En cours de publication* 82
- [57] A. GANGULEE, « Structure of electroplated and vapor deposited copper films. III. Recrystallization and grain growth », *Journal of Applied Physics*, vol. 45, p. 3749–3756, 1974. 82
- [58] K. PANTLEON et M. A. J. SOMERS, « In situ investigation of the microstructure evolution in nanocrystalline copper electrodeposits at room temperature », *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 114319–114319–7, 2006. 82
- [59] A. GANGULEE, « The Structure of Electroplated and Vapor Deposited Copper Films », *Journal of Applied Physics*, vol. 43, p. 867–873, 1972. 82

- [60] C. V. THOMPSON et R. CAREL, « Stress and grain growth in thin films », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 44, no. 5, p. 657–673, 1996. 82
- [61] A. H. CHOKSHI, A. ROSEN, J. KARCH et H. GLEITER, « On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials », *Scripta Metallurgica*, vol. 23, p. 1679–1683, 1989. 83
- [62] R. W. BALLUFFI et J. M. BKAKELY, « Special aspects of diffusion in thin films », *Thin Solid Films*, vol. 25, p. 363–392, 1975. 85
- [63] D. C. KOTHARI, L. GUZMAN, S. GIRARDI, A. TOMASI, S. GIALANELLA, P. M. RAOLE et P. D. PRABHAWALKAR, « Effects of N²⁺ ion implantation on the oxidation of polycrystalline copper », *Materials Science and Engineering : A*, vol. 116, p. 135–142, 1989. 85
- [64] K.-N. TU, J. W. MAYER et L. C. FELDMAN, *Electronic thin film science : for electrical engineers and materials scientists*. Macmillan, 1992. 85, 86, 88, 91
- [65] I. PLATZMAN, R. BRENER, H. HAICK et R. TANNENBAUM, « Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, p. 1101–1108, 2008. 86, 87, 89
- [66] R. NIKA et P. M. HALL, « Oxidation Kinetics of Cu Thin Films in Air at 100°C to 300°C », *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. 2, no. 4, p. 412–422, 1979. 88, 89, 90
- [67] R. K. SINGH, S.-M. LEE, K.-S. CHOI, G. BAHAR BASIM, W. CHOI, Z. CHEN et B. M. MOUDGIL, « Fundamentals of Slurry Design for CMP of Metal and Dielectric Materials », *MRS Bulletin*, vol. 27, p. 752–760, 2002. 89
- [68] I.-K. KIM, Y.-J. KANG, T.-G. KIM et J.-G. PARK, « Effect of Corrosion Inhibitor, Benzotriazole, in Cu Slurry on Cu Polishing », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1, p. 108–112, 2008. 91
- [69] J. HERNANDEZ, P. WRSCHKA et G. S. OEHRLEIN, « Surface Chemistry Studies of Copper Chemical Mechanical Planarization », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, p. G389–G397, 2001. 91
- [70] C. VENTOSA, F. RIEUTORD, L. LIBRALESSO, C. MORALES, F. FOURNEL et H. MORICEAU, « Hydrophilic low-temperature direct wafer bonding », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 123524, 2008. 91

4 | Phénomènes diffusifs et évolutions morphologiques des couches minces métalliques collées

Sommaire

4.1 Mécanismes préétablis d'évolution microstructurale dans les couches fines métalliques collées	100
4.1.1 Cas des assemblages Cu-Cu avec activation CMP	100
4.1.2 Cas des assemblages Cu-Cu par thermo-compression	106
4.1.3 Généralisation des mécanismes à d'autres métaux	109
4.2 Fabrication des empilements d'étude	110
4.2.1 Structures dédiées à l'évolution de l'oxyde au niveau de l'interface de collage . . .	110
4.2.2 Structures en configuration encapsulée avec interface de collage déportée	111
4.2.3 Structures dédiées à l'étude de l'effet du chargement extérieur	113
4.2.4 Couches encapsulées en configuration de mono-substrat	115
4.2.5 Protocole de caractérisation des évolutions morphologiques des couches	115
4.3 Gestion de l'oxyde métallique piégé	118
4.4 Contributions possibles aux phénomènes de voiding	122
4.4.1 Les hypothèses de travail	123
4.4.2 Comportements des couches de Cu en environnement de collage	124
4.4.3 Effet d'un chargement mécanique extérieur	136
4.4.4 Influence du substrat sur le phénomène de <i>voiding</i> en environnement encapsulé . .	142
4.5 Conclusions	144
Bibliographie	147

Nous avons vu dans le chapitre 3 que les traitements thermiques post-collage permettaient de renforcer la tenue mécanique des assemblages. Plus spécifiquement, nous avons observé pour des couches de Cu activées par CMP qu'un mécanisme d'oxydation au niveau de l'interface de collage entraînait une augmentation significative de la tenue mécanique des assemblages dans la gamme de température de RT à 100°C. Cependant, à l'issue de ce traitement, une couche continue de Cu_2O sépare les deux couches de Cu conductrices ; ce qui est problématique pour les applications où la conduction électrique verticale est recherchée.

Ce chapitre se concentrera sur l'évolution des structures avec des traitements thermiques à plus haute température dans la gamme comprise entre 100 et 400°C. L'étude sera centrée sur le collage de couches de Cu pour des raisons similaires à celles évoquées dans le chapitre précédent. En effet, nous allons nous appuyer sur des résultats préliminaires obtenus pour ce type d'empilement et déterminer l'influence de certains paramètres sur les mécanismes de fermeture de l'interface de collage. Des problématiques de fiabilité seront également abordées avec une discussion focalisée sur les origines du phénomène d'apparition de cavités (ci-après dénommée *voiding*) observé dans les couches de collage métallique.

Dans ce contexte, des thématiques de rupture de la couche d'oxyde interfaciale, de contraintes mécaniques présentes dans les empilements ou encore de localisation de défauts dans les microstructures vont être abordées. La compréhension des phénomènes se déroulant dans les couches de collage en température sera notamment illustrée par la démonstration d'un procédé innovant de collage temporaire métallique à démontage thermique.

4.1 | Mécanismes préétablis d'évolution microstructurale dans les couches fines métalliques collées

Le collage de couches fines métalliques à l'atmosphère ambiante ou sous vide secondaire est actuellement la solution la plus intéressante industriellement parlant en comparaison des approches sous UHV. C'est pourquoi nous ne développerons ici que les mécanismes établis pour deux principales approches rapportées dans la littérature : le collage direct après une activation CMP et le collage direct assisté par TC (voir partie 1.3.3). Nous présenterons tout d'abord les mécanismes avancés dans le cas de l'utilisation de couches de Cu et généraliserons ensuite à des empilements mettant en jeu d'autres métaux. La limite supérieure de la gamme de température considérée dans cette étude a été choisie en adéquation avec les besoins applicatifs ; 400°C étant connue comme température limite dans les procédés de fabrication des interconnexions BEOl associées aux technologies MOS [1, 2].

4.1.1 | Cas des assemblages Cu-Cu avec activation CMP

Les mécanismes présentés dans cette partie font référence à des structures mettant en jeu des couches de Cu collées après une étape d'activation CMP à RT et sous atmosphère ambiante. L'évolution microstructurale des couches présentes dans l'empilement sera mise en relation avec la tenue mécanique et la conduction électrique verticale mesurées à une échelle macroscopique.

4.1.1.1 Gestion de l'oxyde métallique

L'évolution de la densité électronique par la technique de caractérisation XRR [3] au niveau de l'interface de collage Cu-Cu a été mesurée *in-situ* durant un recuit de RT à 225°C (figure 4.1(a)).

La fermeture progressive et le scellement complet de l'interface est observé dans cette gamme de température par l'évaluation du profil de densité électronique de l'interface ρ rapportée à la densité théorique du Cu ρ_{Cu} [4]. Ceci est à relier au cliché MET des couches de Cu collées obtenu après un recuit post-collage de 30 min à 200°C (figure 4.1(b)). Des contacts directs Cu-Cu sont observés ainsi qu'un réseau de dislocations (flèches sur la figure 4.1(b)) typique de la transformation de l'interface de collage originelle en un joint de grains [5]. Des résidus d'oxyde de cuivre restent localement présents au niveau de l'interface de collage (cercle sur la figure 4.1(b)) jusqu'à des températures de recuit post-collage de 400°C (figure 4.2). Ils sont partiellement vides et contiennent une phase riche en O à leur périphérie [6]. Leur diamètre est compris entre 20 et 40 nm [7, chap 3].

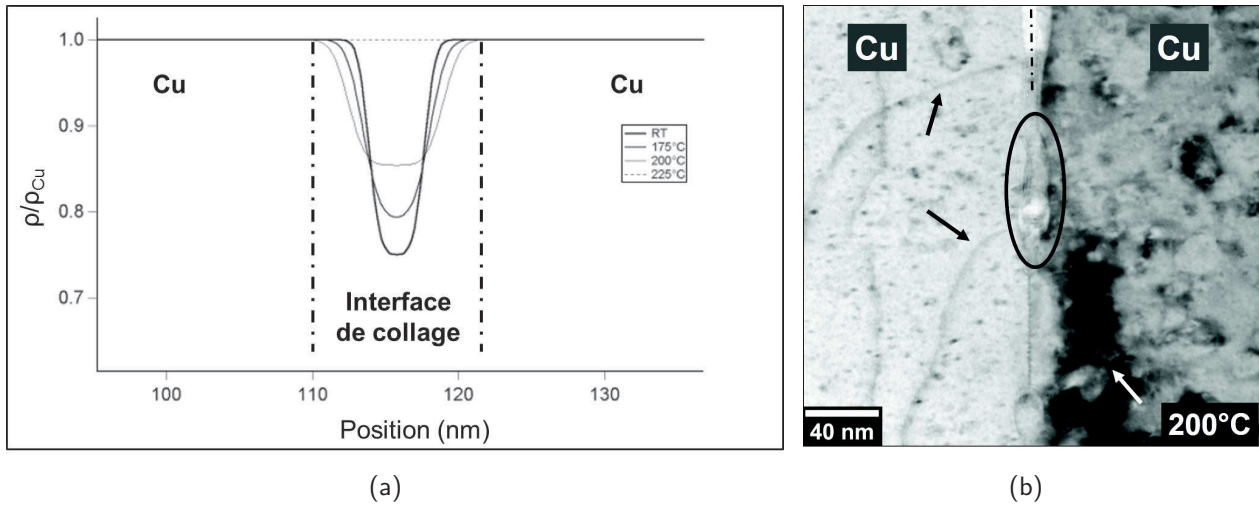


Fig. 4.1 – (a) Profils de densité électronique obtenus par XRR sur des structures Cu-Cu collées après activation CMP sur échantillons recuits *in-situ* entre RT et 225°C [4] (b) Coupe MET de l'interface de collage d'une structure Cu-Cu collée après activation CMP et recuite 30 min à 200°C après collage [5]

Plusieurs hypothèses ont été avancées afin d'expliquer cette perte de continuité de la couche d'oxyde au niveau de l'interface de collage initiale (une combinaison de ces différentes hypothèses pouvant également être envisagée) :

- Un changement de phase de l'oxyde de cuivre passant de la stoechiométrie Cu_2O à CuO peut se produire à partir de la température de 150 °C [8–10]. La réduction de volume occasionnée d'environ 12 % lors de cette réaction [11, 12] pourrait expliquer la perte de continuité observée [5].
- La configuration composée d'une couche d'oxyde continue comprise entre deux couches métalliques peut être instable thermodynamiquement. Ainsi le système préférera la mise en nodules de cette couche par la compétition des énergies d'interface oxyde/métal $\gamma_{Ox/M}$ et de l'énergie de joint de grain γ_{GB} . On peut ainsi relier l'épaisseur h de la couche d'oxyde initiale au rayon r des nodules afin d'extraire une condition pour laquelle la perte de continuité est encouragée thermodynamiquement [7, chap 3] :

$$\frac{h}{r} < \frac{4}{9} \simeq 0,44 \quad (4.1)$$

En posant comme postulat $h = 4$ nm et $r = 10$ nm correspondants à notre étude, cette condition

est validée.

- Une réduction de la couche d'oxyde par la matrice de Cu est également envisageable. Ce mécanisme a déjà été envisagé comme moteur du scellement par *diffusion bonding* et frittage de pièces de Cu [13, 14]. L'oxygène serait alors inclus en solution solide dans le Cu grâce à une limite de solubilité de l'oxygène dans le Cu monocristallin faible mais non nulle (environ 2.10^{-3} % at. [13]). Notre configuration mettant en jeu des couches minces, la présence de joints de grains pourrait également favoriser la dissolution et le stockage de l'oxygène [7, chap 3].
- Les contraintes thermo-mécaniques présentes dans le système peuvent conduire à la fracture de la couche d'oxyde. Étant déposées sur des substrats de Si, les couches de Cu subissent des contraintes lors du recuit post-collage conduisant à leur déformation en régime plastique (aspect étudié en détail dans la partie 4.4.2 page 130). L'oxyde de cuivre ne se déformant pas plastiquement dans la gamme de température considérée [15], sa fracture mécanique peut être envisagée afin d'expliquer sa perte de continuité [7, chap 3].

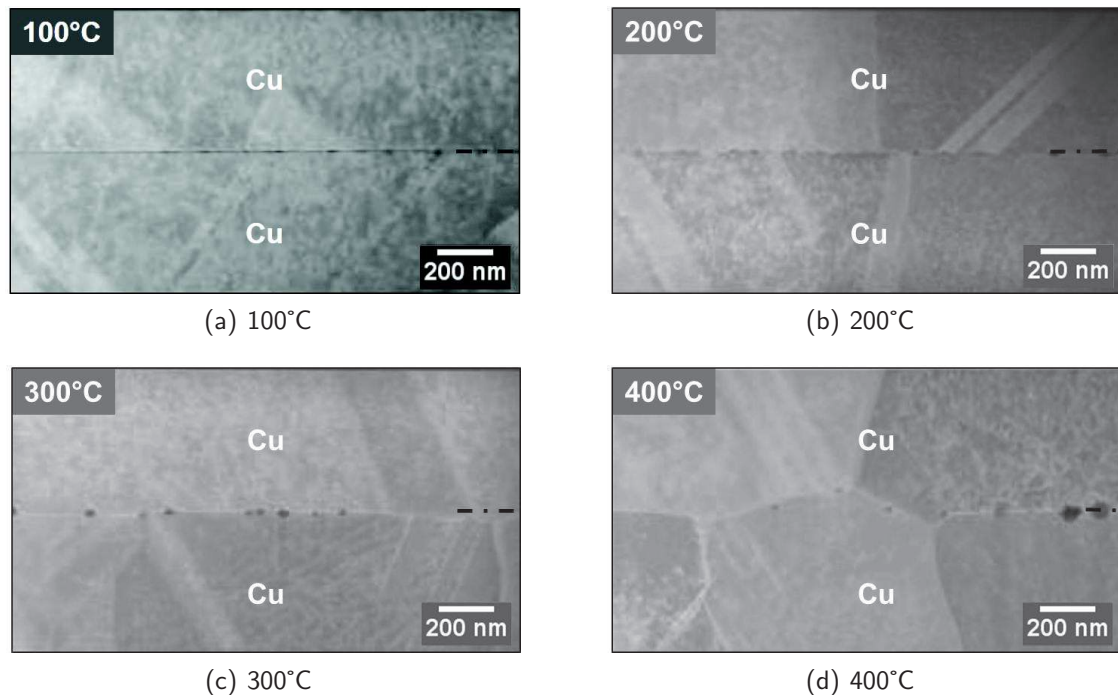


Fig. 4.2 – Sections STEM à champ sombre de structures Cu-Cu collées après une activation CMP recuites post-collage pendant trente minutes (a) à 100°C (b) à 200°C (c) à 300°C (d) à 400°C [16]

Des tests électriques ont été réalisés sur des surfaces mixtes Cu-SiO₂ collées après une activation CMP. L'influence du recuit post-collage a notamment été étudié. Il a été montré que la résistance électrique diminuait dès l'application d'un recuit post-collage de deux heures à 200°C. Cette tendance se confirme avec l'ajout d'un recuit supplémentaire de deux heures à 400°C [17]. Plus précisément, des essais réalisés sur des structures de test standards appelées *daisy-chains* (figure 4.3) ont montré que la résistance de contact de surfaces collées de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ était de $140 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ et $22,5 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ respectivement à 200°C et 400°C [18]. Les auteurs avancent ainsi l'hypothèse que l'oxyde de cuivre initialement présent au niveau de l'interface de collage n'est plus un obstacle au passage du courant dès la température de 200°C. C'est pourquoi, l'ajout d'un budget thermique à 400°C ne fait qu'améliorer la

conduction électrique verticale des structures.

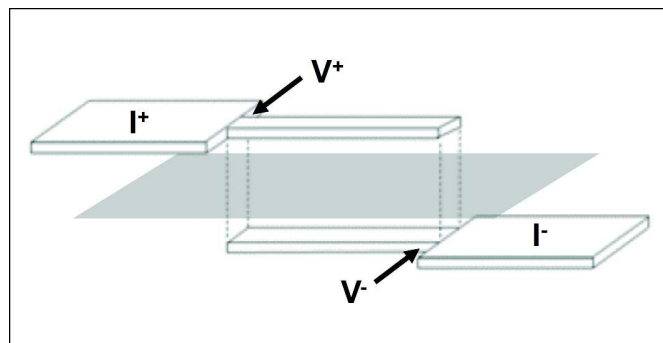


Fig. 4.3 – Représentation schématique d'une structure de *daisy-chains* utilisée dans la caractérisation électrique du collage Cu-Cu [18]

La technique DCB (partie 1.4) a déjà été mise en œuvre sur ce type de structures afin d'évaluer leur énergie de fracture G_c en fonction de la température (figure 4.4). Pour des recuits post-collage de deux heures à des températures supérieures à 100°C, la fracture initiée par l'insertion de la lame ne se propage pas à l'interface de collage Cu-Cu originelle. Pour des températures comprises entre 150 et 250°C, l'ouverture se fait à l'interface Si/SiO₂ puis à l'interface TiN/Cu entre 300 et 400°C [7, chap 3]. La valeur de G_c mesurée ne représente donc plus l'énergie d'adhérence de l'interface de collage mais la tenue mécanique globale de l'empilement. Le chemin de propagation de la fracture sera donc à l'interface de plus faible énergie comme il a déjà été observé par la technique DCB dans le cadre de collages Si-SiO₂ hydrophiles [19] et Cu-Cu [20, chap 3].

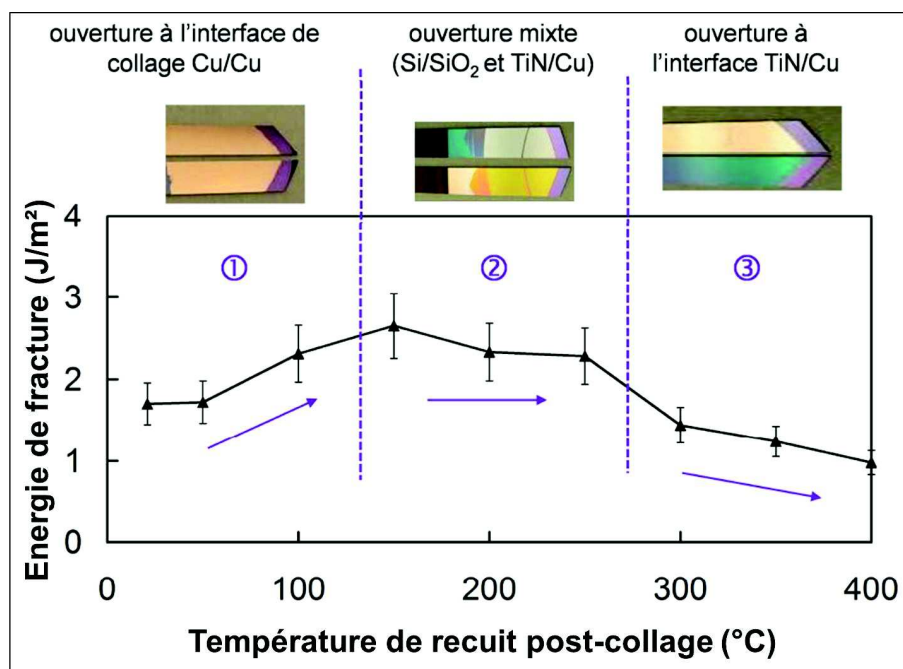


Fig. 4.4 – Évolution de l'énergie de fracture d'une structure Cu-Cu collée après activation CMP en fonction de la température de recuit isochrone de deux heures [7, chap 3]

4.1.1.2 Croissance de grains verticale

Initialement décrite dans le cadre de collage Cu-Cu assisté par TC [21], la croissance de grain verticale et la morphologie d'interface de collage dite en "zig-zag" sont observables dans les structures Cu-Cu collées par CMP dans la gamme de température de 300 à 400°C (figure 4.2(c) et 4.2(d)). Cette croissance peut être liée à un mouvement de joint de grain motivé par différentes forces motrices liées à des déséquilibres d'énergies de défauts, d'énergies de joint de grains et/ou de potentiels chimiques [22, chap 5]. Plus spécifiquement dans le cadre des couches minces métalliques, la croissance des grains va être impactée par les énergies de surface et de déformation présentes dans le système et ainsi par la texturation cristallographique des couches polycristallines [23–25].

Il a ainsi été montré dans l'environnement du collage que des couches de Cu initialement texturées majoritairement selon la famille de plans (111) évoluaient durant le collage assisté par TC de 30 minutes à 400°C sous une pression de 0,4 MPa vers une texturation selon la famille de plans (110) (apprécié par DRX). L'application d'un recuit post-collage d'une heure à 400°C confirme cette évolution [26]. Un résultat similaire a été obtenu sur des couches Cu collées après activation CMP et caractérisées par la technique MET équipée d'un système de cartographie d'orientation (ACOM - Nanomegas™). A une échelle plus locale, MARTINEZ *et al.* montrent ainsi que les grains orientés (110) initialement à RT vont croître au détriment des grains orientés (111) dont l'énergie élastique est la plus faible [27]. Dans les deux cas, le mécanisme associé à cette croissance préférentielle des grains (110) est associée à la déformation biaxiale qui semble prédominante dans le système [28, 29].

Cette croissance de grains verticale revient à ne considérer qu'une seule et même couche de Cu. En effet à la suite de la création du joint de grain interfacial et de son évolution dite en "zig-zag", il devient impossible d'ouvrir mécaniquement au niveau de l'interface de collage originelle. C'est pourquoi dans la gamme de température de 150 à 400°C, la fracture initiée lors de l'insertion de la lame se propage à une autre interface de l'empilement. L'ouverture à l'interface Si/SiO₂ entre 150 et 250°C, considérée très forte mécaniquement puisque l'oxyde est obtenu par voie thermique à 1200°C, n'est pas encore bien comprise bien qu'elle ait été déjà observée dans le cadre de collages SiO₂-SiO₂ hydrophiles recuits à 800°C après collage [19].

L'effet précis de la croissance de grains sur la conductivité électrique verticale n'a jamais été clairement établi dans l'environnement de collage. Cependant, si l'on se réfère à la littérature relative à l'augmentation de la résistivité des lignes de Cu due à la présence de joint de grains [30], nous pouvons penser que limiter leur nombre rendrait les connexions verticales de faible taille un peu plus performantes [31]. Ce gain en résistance serait de l'ordre de 10 % au maximum pour des tailles de grain inférieures au libre parcours moyen électronique du métal.

4.1.1.3 Phénomènes de *voiding*

Tout au long de ce chapitre, nous désignerons par *voiding* la résultante de l'ensemble des phénomènes responsables de l'apparition de trous ou vides de matière au sein des couches de collage. Puisque l'observation MEB reste la technique de caractérisation privilégiée dans la littérature pour ce type de phénomène, le diamètre minimal des défauts considérés est la dizaine de nanomètres (limite de résolution de la technique d'observation).

Des phénomènes de *voiding* dans les couches de Cu collées après activation CMP ont déjà été rapportés pour des températures de recuits post-collage supérieures à 350°C. Ces défauts apparaissent

principalement au niveau de l'interface de collage (figure 4.5(a)) avec une morphologie lenticulaire et aux interfaces TiN/Cu avec une morphologie triangulaire (figure 4.5(b)). Leur origine n'a pas encore été clairement définie même si certaines hypothèses ont déjà été formulées (détail dans la partie 4.4.1) [7, chap 3].

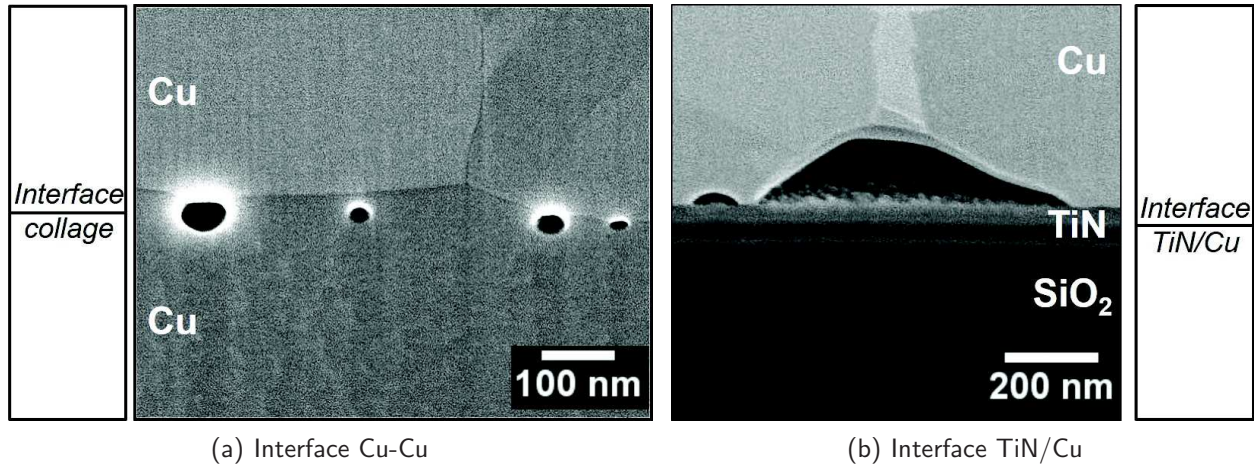


Fig. 4.5 – Sections MEB de défauts dans les couches de Cu collées après une activation CMP et recuites post-collage à 400°C pendant deux heures (a) à l'interface de collage Cu-Cu (b) à l'interface TiN/Cu [7, chap 3]

La présence de ces défauts a été proposée afin d'expliquer l'ouverture des empilements à l'interface TiN/Cu sous l'action de l'insertion de lame pour des températures de recuit post-collage supérieures à 300°C (figure 4.4). En effet, ces défauts localisés de préférence aux joints triples (interface TiN/Cu et joint de grain de la couche de Cu désignés en figure 4.5(b)) fragilisent cette interface.

Les *voids* présents dans les couches collées ont des conséquences sur la fiabilité des interconnexions verticales créées [32]. On distingue ainsi deux principaux types de tests basés sur la mesure de la résistance des structures verticales (*e.g. daisy chains*) dans des conditions extrêmes d'utilisation et de vieillissement : le *Stress-Induced Voiding* (SIV) et l'électromigration (EM) [33]. Les tests de SIV réalisés dans le cadre de collage de surfaces mixtes Cu-SiO₂ après activation CMP et recuites post-collage à des températures de 200 et 400°C ne montrent qu'une très faible augmentation de résistance (< 5 %) après un stockage des structures durant 2000 heures à 200°C [34]. Cependant, les tests EM réalisés à 375°C sous une densité de courant de 3,5 MA.cm² sur le même type de structures montrent des problèmes de fiabilité (présence de *voids* et extrusions) aux interfaces TiN/Cu. L'interface de collage ne joue aucun rôle dans ce problème de fiabilité et seulement les interfaces barrière/Cu sont remises en question.

De nombreux mécanismes ont été établis sur l'évolution morphologique des couches de Cu collées à RT après une activation CMP et recuites post-collage à des températures supérieures à 100°C. La couche d'oxyde de cuivre présente au niveau de l'interface de collage est gérée par la structure afin d'offrir un contact métal-métal dès la température de 200°C. Des phénomènes de croissance de grains verticale ont également été observés conjointement à l'apparition de *voids* dans les couches pouvant mener à de graves problèmes de fiabilité. Nous allons maintenant développer les mécanismes établis dans le collage de couches de Cu assisté par TC qui diffèrent principalement par les forces motrices mises en jeu lors de la mise en contact des surfaces.

4.1.2 | Cas des assemblages Cu-Cu par thermo-compression

Le collage des surfaces de Cu après une étape d'activation CMP, développé depuis 2007 au laboratoire, repose sur une maîtrise des rugosités des surfaces de Cu permettant leur adhésion à RT sous atmosphère ambiante [4, 35]. Cependant, les procédés de CMP mis en œuvre dans cette approche sont coûteux et sensibles au matériau à polir ainsi qu'à la topologie des motifs présents en surface des substrats. C'est pourquoi, le procédé de collage assisté par TC est toujours utilisé en industrie afin de permettre l'assemblage de surfaces plus rugueuses.

Ce procédé consiste en l'apport d'énergie mécanique et thermique lors de la mise en contact des surfaces respectivement par un appui uniaxial de part et d'autre de l'assemblage et le chauffage de l'ensemble. L'assemblage est classiquement réalisé sous atmosphère inerte ou vide secondaire. Mise en œuvre sur des couches minces de Cu pour la première fois en 1998 [36], de nombreux auteurs ont étudié l'impact des différents paramètres du procédé sur la qualité des assemblages. Les influences de la température, la durée, l'atmosphère de collage et la pression uniaxiale ont ainsi été rapportées [37–40]. Certains paramètres morphologiques des couches de Cu ont également été examinés tels que la rugosité des surfaces, la présence d'un oxyde surfacique, la taille de grains et l'orientation cristallographique [20, 38, 40–42].

Nous pouvons distinguer deux types de procédés de TC rapportés dans l'état de l'art qui diffèrent par la présence ou l'absence de traitements de surfaces avant collage dans le but de désoxyder les surfaces et d'abaisser la température de scellement en dessous de 250°C. Différentes techniques telles que l'utilisation de *Self-Assembled Monolayers*, de nettoyages chimiques en solution acide, de recuits *in-situ* sous atmosphères réductrices et de bombardements physiques par plasma Ar ont ainsi été étudiés [39, 43–48]. Nous ne développerons pas ici l'effet de ces différents procédés sur la qualité des assemblages puisque nous nous sommes placés dans une configuration sans préparation de surface après dépôt pour l'ensemble des collages assistés par TC réalisés au cours de notre étude.

Nous allons maintenant examiner les différents mécanismes proposés par la littérature associée au scellement des surfaces de Cu par le procédé de collage assisté par TC. Nous verrons en particulier en quoi ils diffèrent de ceux proposés dans le cas de collage Cu-Cu réalisés après activation CMP.

4.1.2.1 Rôle de la déformation plastique dans le scellement

Si nous nous référons à la littérature relative à l'adhésion des surfaces de Si ou SiO₂ dans le procédé de collage direct, deux types de forces s'opposent jusqu'à l'obtention d'un point d'équilibre [49, 50]. Dans le cas de collages hydrophiles, les forces attractives sont associées aux forces de Van der Waals et aux liaisons hydrogènes existantes respectivement entre les nuages électroniques des deux surfaces et les molécules d'H₂O adsorbées. Les forces répulsives sont liées à la déformation élastique des aspérités composant la rugosité des surfaces mise en contact. Puisque les forces attractives sont de courte portée, nous comprenons que pour obtenir l'adhésion des surfaces leur rugosité doit être faible. Il a ainsi été montré que la limite de rugosité pour laquelle deux surfaces hydrophiles de SiO₂ pouvaient adhérer était de 0,65 nm RMS (évaluée par AFM sur des scans de quelques micromètres carrés) [4].

Contrairement à l'approche adoptée dans le chapitre 2, les couches de Cu utilisées dans ce chapitre ont une épaisseur strictement supérieure à 100 nm et possèdent après dépôt des valeurs de rugosité non compatibles avec leur adhésion spontanée à RT : aucune onde de collage ne se propage lors d'une initiation au stylet. Pour assembler ce type de surfaces, nous allons utiliser le procédé de TC et ainsi

apporter de l'énergie supplémentaire au système lors de la mise en contact des plaques. Des études antérieures réalisées au laboratoire ont montré l'assemblage de surfaces de Cu par collage assisté par TC jusqu'à des valeurs de rugosité de 33 nm RMS [51].

La combinaison de l'appui uniaxial et de l'apport du budget thermique va conduire à la déformation plastique des aspérités de surfaces des couches de Cu [20, 40]. Il est connu que les propriétés de déformation mécanique du Cu sont modifiées par la température, abaissant notamment sa limite élastique [52]. Le scellement va donc être possible localement par la création de "ponts" de matière Cu-Cu dès les températures de 250°C [51]. La figure 4.6(a) montre la section MEB des couches de Cu assemblées sous une pression nominale de 1,43 MPa à 300°C pendant 1 h. Des vides sont encore visibles au niveau de l'interface de collage montrant que la déformation plastique est insuffisante dans ce cas pour obtenir la fermeture complète. La morphologie de ces défauts peut être qualifiée de "résidus de rugosité".

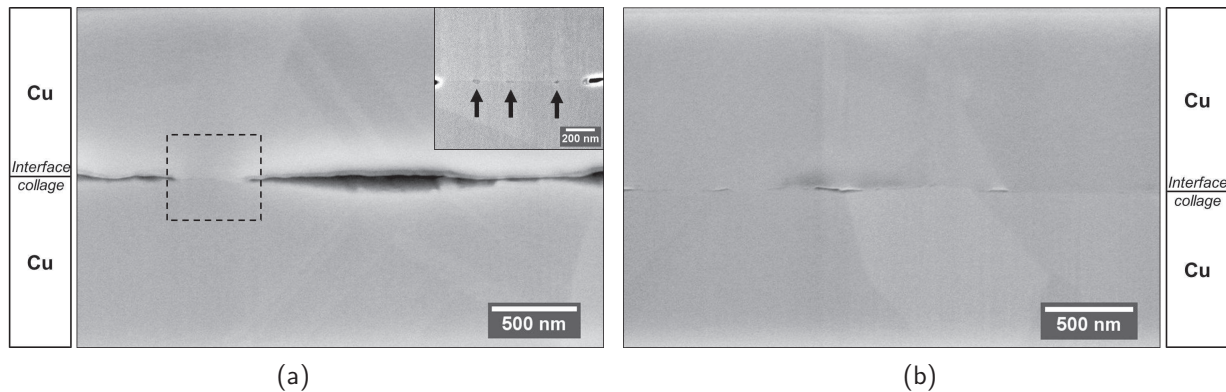


Fig. 4.6 – Section MEB de défauts dans les couches de Cu collées par TC (a) sous une pression uniaxiale de 1,43 MPa à 300°C pendant 1 h *insert* : Vue à plus fort grossissement d'un "pont" de matière Cu-Cu avec des résidus d'oxyde de Cu (b) sous une pression uniaxiale de 1,59 MPa à 250°C pendant 10 h [51]

Dans les zones de contact Cu-Cu montrées sur l'insert de la figure 4.6(a), on observe des précipités de contraste plus sombres correspondant à des résidus d'oxyde de cuivre identifiés par analyse dispersive en énergie EDX. Toutes les hypothèses formulées dans le cadre de couches de Cu collées après activation CMP restent valables pour expliquer la perte de continuité de la couche d'oxyde de Cu initiale (hypothèses développées en page 101). Cependant, la quatrième hypothèse mécanique est à considérer tout particulièrement dans la configuration de TC. En effet, par l'ajout de la pression uniaxiale, la couche d'oxyde de Cu subit de plus fortes contraintes pouvant faciliter sa fracture. Ce phénomène tirant avantage de la différence de propriétés mécaniques de l'oxyde vis-à-vis du métal a abondamment été étudié dans les études de *diffusion bonding* et *cold welding* de pièces de Cu (voir partie 1.3.3) [15, 53].

Les paramètres de TC appliqués lors de ce premier régime de scellement sont donc essentiels afin d'obtenir un maximum de surface de Cu en contact. Les propriétés du matériau modifiées par la température associées à des pressions et durées de procédé adaptées conduisent à l'élargissement des points de contact Cu-Cu jusqu'au scellement complet de l'interface (figure 4.6(b)) [51]. La fermeture de l'interface de collage est accompagnée d'une déformation plastique des aspérités de surfaces pouvant impacter la totalité du volume de la couche mince assemblée [54]. Nous allons maintenant détailler les phénomènes se déroulant dans les couches à partir de l'instant où leur surface sont en contact.

4.1.2.2 Défauts et paramètres appliqués

Des phénomènes de croissance de grains verticale et de *voiding* pour des températures supérieures à 300°C très similaires à ceux observés dans les assemblages réalisés après activation CMP ont été observés pour des couches de Cu après le procédé de TC. Cependant, les *voids* observés dans cette configuration ont des morphologies et des tailles différentes. Ainsi, le diamètre maximal de certains défauts est équivalent à l'épaisseur totale des couches collées [51, 55]. La figure 4.7 montre une coupe MEB de couches de Cu assemblées par TC sous 0,50 MPa à 400°C pendant 30 min. La morphologie des *voids* observés, que l'on peut qualifier de facettée, est très différente de celles déjà vues dans les parties précédentes relatives au collage activé par CMP (figures 4.5(a), 4.5(b) et 4.6(a)).

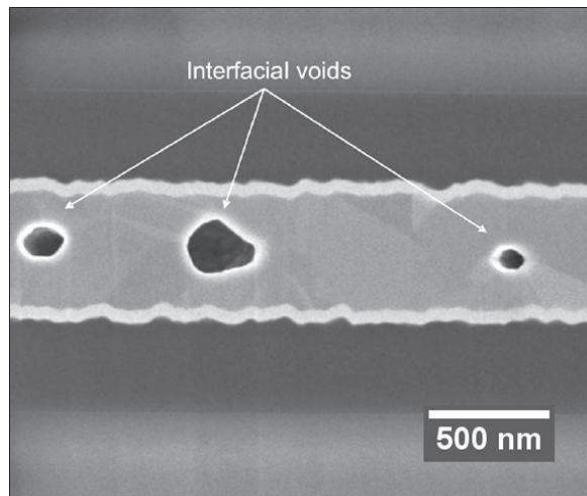


Fig. 4.7 – Coupe MEB de couches de Cu assemblées par un procédé de TC sous une pression uniaxiale de 0,5 MPa à 400°C pendant 30 min montrant des voids de morphologie facettée [55]

TAN *et al.* retiennent une hypothèse mécanique afin d'expliquer la présence de ces défauts. Le collage assisté par TC étant réalisé en température, ils considèrent que les matériaux constituant l'empilement ont des propriétés thermomécaniques différentes notamment en terme de dilatation thermique [56, 57]. Le refroidissement de la structure induirait donc des contraintes mécaniques pouvant atteindre des valeurs de 1160 MPa pour un assemblage réalisé à 400°C (calculées par éléments finis dans une hypothèse linéaire purement élastique) [55]. La limite élastique des couches minces de Cu de 1 μm d'épaisseur étant d'environ 150 MPa [58], les auteurs proposent des mécanismes de déformation plastique des couches de collage et de création de *voids* permettant de relaxer une partie des contraintes subies par les couches sollicitées mécaniquement [55].

L'impact de ces *voids* sur la fiabilité d'interconnexions électriques verticales a également été étudié par des tests de EM réalisés à RT sous flux de courant de 3,75 MA.cm⁻². Il a ainsi été montré que les défauts présents dans les couches de collage pouvaient migrer sur de longues distances sous l'action du flux de courant pour s'accumuler dans les lignes d'interconnexions et ainsi considérablement réduire la durée de vie des interconnexions (TTF pour *Time To Failure* en termes anglophones) [59]. Si l'on compare les résultats obtenus pour les deux méthodes d'assemblage Cu-Cu, les TTF des *daisy-chains* collées après une activation CMP sont plus longs (les tests étant réalisés à 375°C) [34]. Ceci corrobore bien les observations morphologiques de *voids* de tailles différentes constatées entre les deux techniques de collage.

Les mécanismes associés aux deux principales techniques de collage de couches minces de Cu ont ainsi été développés dans cette partie. Ces comportements vis-à-vis des traitements thermiques pendant et après l'assemblage des surfaces peuvent être généralisés à l'utilisation d'autres couches minces métalliques. Nous allons voir en quoi des métaux aux propriétés physico-chimiques différentes peuvent affecter les mécanismes d'évolution morphologique au sein des empilements.

4.1.3 | Généralisation des mécanismes à d'autres métaux

Pour leur propriétés intrinsèques et leur intérêt dans certaines applications, d'autres métaux ont été étudiés dans la configuration du collage métallique. La plupart des mécanismes développés pour les couches de Cu sont transposables mais sont décalés en température en fonction du métal utilisé. En effet, tous les phénomènes responsables de la fermeture de l'interface de collage et de son évolution en température sont liés à la diffusion atomique à l'état solide qui dépend elle-même de la température de fusion du métal [60]. D'autres mécanismes peuvent également intervenir dans le scellement des couches métalliques et modifier le comportement microstructurale des couches collées.

Ceci est particulièrement marquant dans l'assemblage de couches minces de Ti après activation CMP [61]. Tout comme dans le cas du Cu, l'utilisation de ce procédé garantit une rugosité compatible avec le collage direct des surfaces à RT et à l'atmosphère ambiante. Après mise en contact, une couche uniforme de TiO_2 est visible au niveau de l'interface de collage. Avec l'apport du budget thermique entre 200 et 300°C, un effet de piégeage de l'O réduit l'oxyde présent à l'interface de collage et permet l'obtention du contact métal-métal (figure 4.8(a)). Cet effet (également appelé *getter* en terme anglophone) consiste à la mise en solution solide de l'O grâce à sa limite de solubilité remarquable de 33 %. La température de croissance de grains verticale est également décalée puisqu'elle est observable dès les recuits post-collage à 200°C. Les mêmes observations ont également été rapportées sur des assemblages de couches de Ti par TC dans la même gamme de température [62].

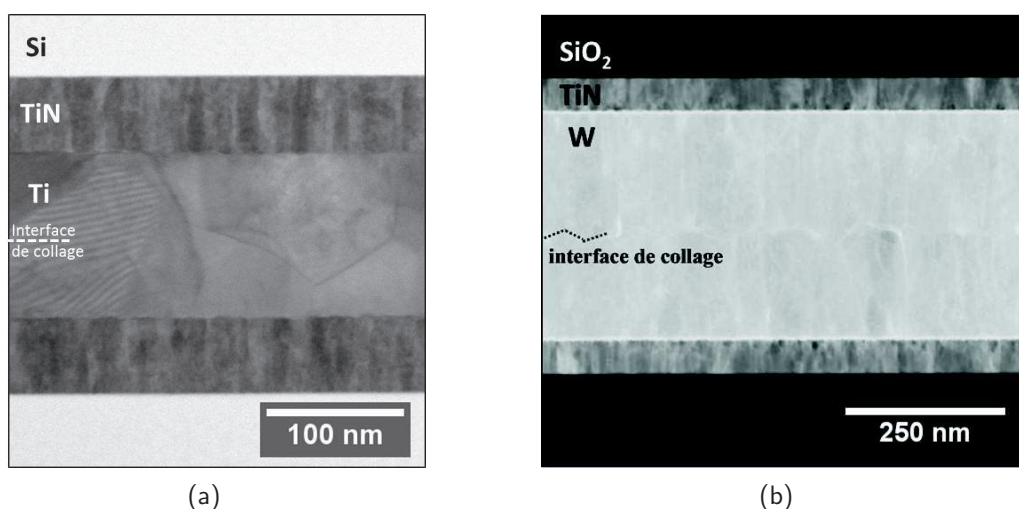


Fig. 4.8 – Coupes MET de collage de couches métalliques après activation CMP (a) Ti-Ti après un recuit post-collage de 2 h à 400°C (b) W-W après un recuit post-collage de 2h à 900°C [7, chap 3]

Le collage de métaux à haut point de fusion (dits réfractaires) comme le Mo et le W a également été étudié [7, 63, 64]. Des procédés de CMP adaptés des techniques classiques dites *damascene* bien connues

de l'industrie de la microélectronique ont permis l'adhésion des surfaces à RT dans des configurations de couches épaisses. Un comportement similaire à celui observé dans le cadre des couches de Cu collées a pu être constaté avec la perte de continuité de la couche d'oxyde par l'application de recuits post-collage à des températures de 700 à 800°C ainsi que la croissance de grains verticale à partir de 900°C (figure 4.8(b)). L'instabilité de l'oxyde de W a également été évoquée pour expliquer cette perte de continuité de la couche d'oxyde interfaciale. Des *voids* ont également été repérés à l'interface de collage ainsi qu'aux interfaces avec la couche barrière TiN [7, chap 3]. Considérant la dureté de ces métaux et la limitation en température actuelle des équipements de TC disponibles sur le marché, peu d'études de collage de métaux réfractaires par TC ont été menées [65]. Le chapitre 5 sera consacré à l'étude du collage de ces métaux et aux mécanismes de fermeture associés.

Des couches métalliques dont les oxydes surfaciques sont connus pour la faible stabilité en température ont également été mises en œuvre dans des empilements collés. On peut citer notamment le collage par TC de couches de Ag, Au et In [66–68]. Dans chacune de ces configurations, la non-stabilité ou l'absence d'oxyde surfacique diminue la température du point de procédé optimal. Des *voids* dont la morphologie est très proche de celle obtenue dans les couches de Cu ont également été observés dans le cadre de couches de Ag [66].

L'état de l'art relatif aux évolutions morphologiques des couches minces de collage métalliques durant les budgets thermiques est très riche et documenté. En ce basant sur ces mécanismes pré-établis, nous allons maintenant chercher à quantifier l'impact de différents paramètres sur les phénomènes présentés dans la littérature. Dans cette optique, différentes structures et procédés ont respectivement été imaginés et développés afin de répondre à ce besoin.

4.2 | Fabrication des empilements d'étude

Afin de déterminer les paramètres influents sur les mécanismes de gestion de l'oxyde métallique présent initialement à l'interface de collage et de *voiding* apparaissant en température, différentes structures ont été conçues. Leur fabrication a nécessité différents développements de procédés que nous allons détailler dans cette partie. L'ensemble des structures et étapes technologiques associées est récapitulé dans la table 4.1 page 116. La mise en place d'un protocole de caractérisation comprenant des étapes de préparation et d'observation d'échantillons sera également détaillé.

De façon similaire à la démarche entreprise dans le chapitre 3, nos empilements sont représentatifs des derniers niveaux d'interconnexions des circuits intégrés MOS actuels. Nos structures comprennent donc des empilements successifs de couches de diélectriques, barrières nitrurées et Cu en configuration dite "pleine plaque" (*blanket* ou *full-sheet* en termes anglophones). Ceci nous a permis de nous concentrer sur les mécanismes se déroulant dans les couches minces métalliques collées s'affranchissant ainsi des interactions SiO₂-SiO₂ inhérentes à l'utilisation de surfaces mixtes patternées Cu-SiO₂ [6].

4.2.1 | Structures dédiées à l'évolution de l'oxyde au niveau de l'interface de collage

Reprenant des procédés similaires à ceux utilisés dans la partie 3.2 page 64, des substrats de Si de 200 mm de diamètre et orientés selon le plan (100) ont été préalablement oxydés thermiquement jusqu'à l'obtention de 500 nm de SiO₂ sur les deux faces. Une couche barrière de 20 nm d'épaisseur composée de TiN a été déposée sur la face avant des substrats par la technique de *reactive-PVD* à RT à l'aide d'un plasma composé d'un mélange d'Ar et de N₂. Dans le même bâti de dépôt, une couche

de Cu est ensuite obtenue par la technique PVD à RT à l'aide d'un plasma d'Ar. Aucune étape de remise à l'air des surfaces entre les deux dépôts n'a été autorisée : les substrats ont été transférés d'une chambre de dépôt à l'autre sous vide secondaire. Deux épaisseurs de Cu différentes ont été étudiées dans cette première partie de l'étude : 1 μm et 50 nm (respectivement pour les structures 4-1 et 4-2 en table 4.1 page 116).

La structure 4-1 a été recuite *in-situ* pendant quinze minutes à 300°C dans le bâti de dépôt par chauffage de la face arrière du substrat après obtention de la couche de Cu. L'effet de ce traitement thermique avant collage est équivalent à celui du recuit Cu détaillé dans le chapitre 3 précédent. La mise en œuvre de ce procédé dit "plaque à plaque" n'a pas été utilisé dans l'ensemble des chapitres de notre étude car il est plus coûteux et plus long à mettre en œuvre. La taille de grains obtenue après cette étape est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche en bon accord avec la littérature [28, 69] ainsi que nos observations précédentes. Ce traitement thermique sera nommé dans la suite de ce chapitre recuit *backside*.

Deux approches de collage différentes ont été utilisées dans cette partie de l'étude dédiée à l'évolution de l'oxyde. Les surfaces de Cu de la structure 4-1 ont été polies par CMP avec un enlèvement de matière maîtrisé de 500 nm. Elles ont ensuite été nettoyées par la technique de brossage dite *scrubber* en terme anglophone. A l'issue de ces traitements, les valeurs de rugosité surfacique sont identiques à celles obtenues dans le chapitre 3 précédent et compatibles avec le collage direct des surfaces comme le montre le scan AFM de taille 20 x 20 μm^2 présenté en figure 4.10(a) page 114.

L'approche adoptée pour assembler les surfaces de la structure 4-2 comportant les couches fines de Cu de 50 nm est similaire à celle développée dans le chapitre 2. Aucune étape de préparation de surface n'a été réalisée avant collage. La figure 4.10(b) page 114 montre le scan AFM de taille 5 x 5 μm^2 après l'étape de dépôt PVD. La taille de scan a été adaptée afin de rendre compte au mieux de la taille de grains de la couche obtenue. Malgré l'absence d'étape d'activation, les valeurs de rugosité RMS sont faibles et potentiellement compatibles avec le collage direct des surfaces.

Dans les deux cas, la mise en contact des surfaces a été réalisée à RT à l'atmosphère ambiante avec une amorce de l'onde de collage manuel par stylet. Un enchaînement temporel identique de trente minutes entre l'étape de nettoyage et de collage pour la structure 4-1 et de dépôt PVD et de collage pour la structure 4-2 a été respecté. Les deux structures collées ont ensuite été recuites post-collage pendant deux heures à 100°C sous atmosphère contrôlée N_2 . La figure 4.9(a) représente schématiquement l'empilement de couches constituant la structure 4-1. Cette structure constituera notre empilement de référence dans la suite du chapitre.

4.2.2 | Structures en configuration encapsulée avec interface de collage déportée

L'idée principale des structures 4-3 et 4-4 (détaillées en table 4.1 page 116) est l'obtention d'empilements identiques à la structure 4-1 mais en décalant l'interface de collage au niveau de la couche de SiO_2 supérieure. Les couches de barrières nitrurées et de métaux sont alors encapsulées entre deux substrats de Si sans utiliser le procédé de collage direct métal-métal à proprement parler (figure 4.9).

La structure 4-3 (figure 4.9(b)) consiste à déposer successivement des couches de TiN, Cu, TiN et SiO_2 d'épaisseurs respectives de 20 nm, 1 μm , 20 nm et 500 nm sur un premier substrat de Si préalablement oxydé thermiquement (500 nm de SiO_2 sur les deux faces). Ce "multicouche" est obtenu

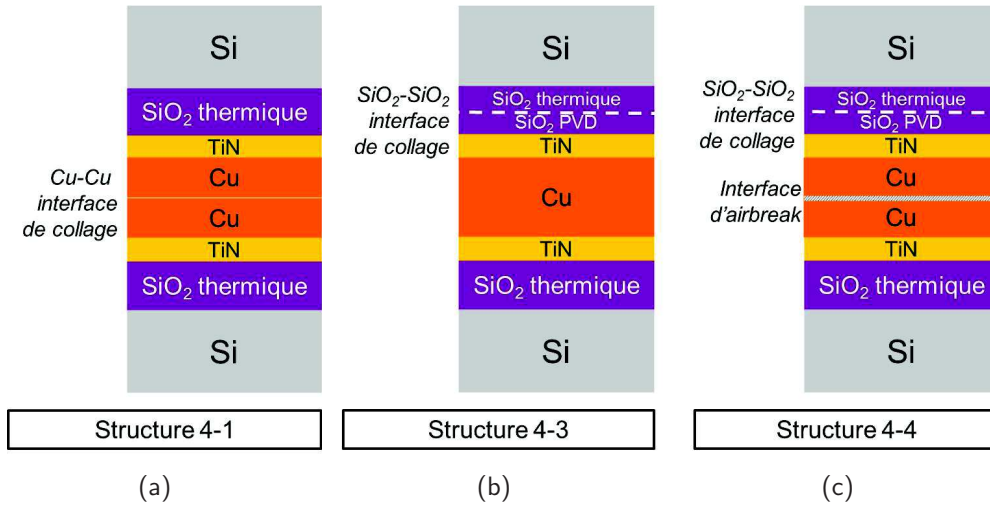


Fig. 4.9 – Représentation schématique des empilements de couches constituant (a) la structure 4-1 (b) la structure 4-3 (c) la structure 4-4

dans le même bâti de dépôt sans remise à l'air entre les différentes étapes puisque les substrats restent sous vide pendant les transferts d'une chambre de dépôt à l'autre. Les couches de TiN et de Cu sont obtenues selon des paramètres identiques à la réalisation de la structure 4-1 (partie 4.2.1). La couche de SiO₂ supérieure est obtenue par la technique de *reactive-PVD* à RT à l'aide d'un plasma constitué d'un mélange d'Ar et d'O₂. Avant le dépôt de la deuxième couche de TiN, l'empilement est recuit *backside* afin de stabiliser la microstructure de la couche de Cu avant le dépôt des deux couches suivantes. Un second substrat de Si est oxydé thermiquement jusqu'à l'obtention de 200 nm de SiO₂ sur ses deux faces.

La couche supérieure de SiO₂ du premier substrat obtenue par la technique *reactive-PVD* est polie par CMP avec un enlèvement de matière maîtrisé de 200 nm. Cette étape garantit des propriétés surfaciques compatibles avec le collage direct hydrophile des deux substrats recouverts d'une couche SiO₂ [4]. Après polissage, la rugosité de cette surface est d'environ 0,2 nm RMS comme le montre le scan AFM de taille 5 x 5 μm² présenté en figure 4.10(c) en page 114¹. Les deux substrats sont ensuite assemblés à RT sous atmosphère ambiante avec une amorce de l'onde de collage manuel au stylet. L'activation CMP couplée à une maîtrise des paramètres de dépôt de cette couche diélectrique à basse température a permis l'obtention d'une forte tenue mécanique sans recuit post-collage ($G_c(RT) > 0,7 \text{ J.m}^{-2}$ [64]).

La fabrication de la structure 4-4 (figure 4.9(c)) est très similaire à celle de la structure 4-3. Elle diffère par l'interruption volontaire du dépôt de Cu après le dépôt de 500 nm, l'application du recuit *backside* puis la remise à l'air intentionnelle de l'empilement à l'atmosphère de la salle blanche pendant vingt-quatre heures. Cette opération conduit à l'oxydation native de la couche de Cu avec la création d'une couche de Cu₂O d'une épaisseur d'environ 2 nm (évaluée par ellipsométrie). Les étapes de dépôts se poursuivent ensuite sur cette interface oxydée avec 500 nm de Cu, 20 nm de TiN et 500 nm de SiO₂. Ceci conduit à l'encapsulation volontaire de cette couche d'oxyde de cuivre entre les deux couches de Cu déposées. Cette couche nommée interface de remise à l'air dans la suite de l'étude est censée recréer une interface oxydée sans mise en contact de surface par collage direct métal-métal. Les structures 4-1, 4-3 et 4-4 sont recuites post-collage pour des durées de deux heures entre RT et 400°C sous atmosphère contrôlée N₂.

1. La couche de SiO₂ étant considérée comme amorphe, la taille de grain n'a pas été évaluée.

L'évolution de la tenue mécanique de ces trois structures en fonction de la température de recuit post-collage dans la gamme de température de 100 à 400°C sera comparée à celle des structures 3-5 et 3-6 (figure 3.20) présentant des tailles de grains différentes et des épaisseurs de couche de Cu identiques (définies dans le chapitre 3 précédent en table 3.2 en page 66). Les poutres utilisées dans le test DCB sont issues des mêmes assemblages que ceux étudiés précédemment de la partie 3.3.4.

4.2.3 | Structures dédiées à l'étude de l'effet du chargement extérieur

Comme nous l'avons vu dans la première partie 4.1 de ce chapitre, la technique de collage direct par TC est encore couramment utilisée dans l'industrie de la micro-électronique. Afin de comparer les évolutions morphologiques des couches de Cu assemblées par cette technique avec celles assemblées après une activation CMP, trois structures ont été prévues variant selon la nature du substrat et la topologie des surfaces mises en contact. Aucune précaution particulière n'a été prise concernant l'enchaînement temporel entre les étapes de dépôts et de collage : les substrats ont été stockés plusieurs jours à l'atmosphère ambiante avant leur assemblage.

Notre procédé de TC est réalisé sous vide secondaire à des pressions résiduelles de 10^{-3} Pa. Les deux substrats sont initialement placés face à face dans un support équipé d'espaceurs évitant leur mise en contact initial à l'air ambiant. Une fois le support chargé dans la chambre de collage, plusieurs cycles alternant des purges sous N_2 et pompages sous vide sont réalisés. Les substrats sont ensuite chauffés par la face arrière à la température de TC considérée. Les espaceurs sont retirés et les surfaces sont mises en contact sous vide et à chaud. La pression uniaxiale est alors appliquée en température durant une durée équivalente à celle du procédé réel. La structure est ensuite refroidie jusqu'à RT. Nous ne retiendrons donc que trois paramètres-clés pour le procédé de TC : la température, la pression uniaxiale appliquée et la durée.

Puisque l'assemblage de surfaces rugueuses est rendu possible grâce à l'utilisation du procédé de TC, nous allons étudier l'effet de ces fortes valeurs de rugosité surfaciques sur les évolutions microstructurales des couches de Cu collées. La structure 4-5 (détaillée en table 4.1 page 116) est composée des mêmes couches que notre structure de référence 4-1 avec seulement 500 nm de Cu déposés par la technique PVD. Aucune préparation de surface (activation, polissage, désoxydation ou retrait particulaire) n'est réalisée avant collage. La rugosité des surfaces (figure 4.10(d) page 114) est naturellement très élevée au vue de l'épaisseur de Cu déposée. Aucune onde de collage ne peut se propager à RT lors d'une initiation manuelle au stylet. Les paramètres de TC appliqués à cette structure sont de deux heures sous une pression uniaxiale de 2,9 MPa à 400°C.

L'effet de l'appui uniaxial sur des surfaces peu rugueuses va être également étudié en comparant la structure 4-6 (détaillée en table 4.1 page 116) à notre structure de référence 4-1. Cette structure a suivi les mêmes étapes de fabrication que notre référence. Les surfaces n'ont pas été assemblées à RT après activation CMP mais après plusieurs jours de stockage à l'atmosphère ambiante par la technique de TC. La topologie des surfaces avant collage est identique à celle de la référence (figure 4.10(a) page 114) et les paramètres de TC utilisés sont identiques à ceux utilisés pour la structure 4-5.

La nature du substrat a également été étudiée comme paramètre potentiellement influent sur les évolutions morphologiques des couches de collage en température grâce à la structure 4-7 (table 4.1 page 116). Pour cela, des dépôts de Cu de 500 nm d'épaisseur par la technique PVD à RT ont été

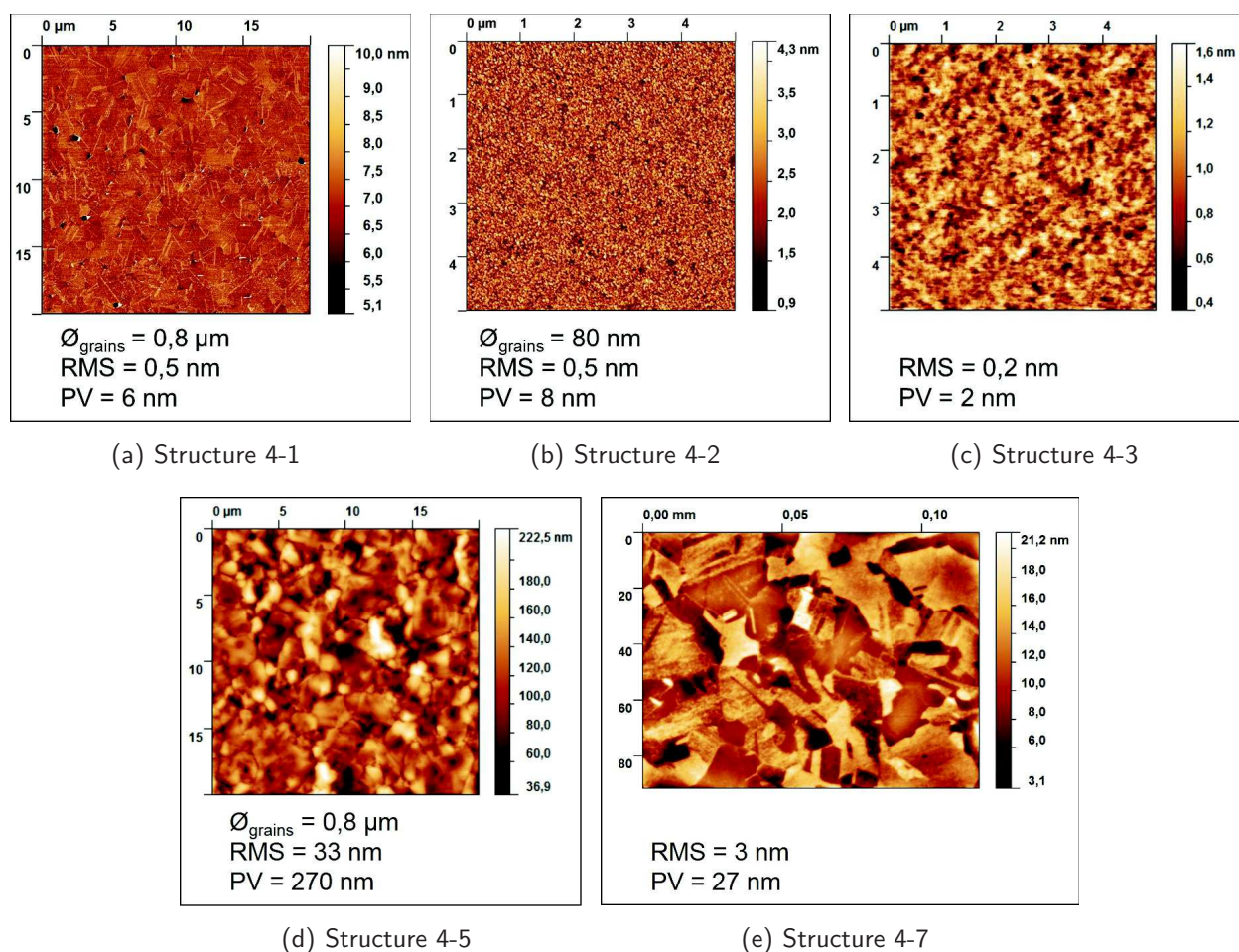


Fig. 4.10 – Caractérisation de la topologie des surfaces avant collage

- (a) Scan AFM de taille de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ de la surface de Cu de la structure 4-1 après CMP et nettoyage
 (b) Scan AFM de taille $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la surface de Cu de la structure 4-2 après dépôt PVD
 (c) Scan AFM de taille de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la surface de SiO_2 supérieure de la structure 4-3 après CMP et nettoyage
 (d) Scan AFM de taille $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ de la surface de Cu de la structure 4-7 après recuit *backside*
 (e) Image par profilométrie optique de taille $120 \times 90 \mu\text{m}^2$ de la surface de Cu de la structure 4-7 après dépôt PVD

réalisés directement sur des substrats de Cu de 100 mm de diamètre commerciaux². Aucune étape de préparation de surface n'a été entreprise, ni avant dépôt de la couche de Cu, ni avant collage. Afin d'évaluer la topologie de surface de cette structure, une autre technique de caractérisation par profilométrie optique a été mise en œuvre [70]. Basée sur le principe de l'interféromètre de MICHELSON, elle permet d'évaluer la rugosité des surfaces sur des tailles de scan plus vastes typiquement de $120 \times 90 \mu\text{m}^2$ (figure 4.10(e) page 114). Les paramètres utilisés pour coller ces surfaces rugueuses sont très proches de ceux utilisés lors du scellement de la structure 4-5 avec deux heures sous une pression uniaxiale de 3,8 MPa à 400°C.

2. Les substrats de Cu utilisés sont commercialisés par la société Valley Design CorpTM (<http://www.valleydesign.com/>). Leurs caractéristiques sont proches de celles des substrats de Si de 100 mm de diamètre

L'ensemble des caractérisations de topologie de surface par AFM ou profilométrie optique réalisées avant collage est présenté sur la figure 4.10 page 114. Les données statistiques de rugosités RMS, PV et de tailles de grain moyenne sont également données sur cette figure.

4.2.4 | Couches encapsulées en configuration de mono-substrat

L'évolution morphologique des mêmes types de "multicouche" que ceux présentés en partie 4.2.2 a également été étudiée en configuration dite de mono-substrat. Les étapes technologiques de fabrication de chacune des couches sont identiques à celles des structures 4-3 et 4-4 mais aucun substrat supérieur n'est reporté à l'aide d'un collage direct $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$. A l'issue des étapes de dépôts, la couche de Cu est donc encapsulée entre différentes couches de diélectriques et de barrières nitrurées déposées sur un seul substrat. Deux natures de substrat de 100 mm de diamètre ont été utilisées dans cette configuration : Si et Cu respectivement dans la structure 4-8 et 4-9 (table 4.1 page 116).

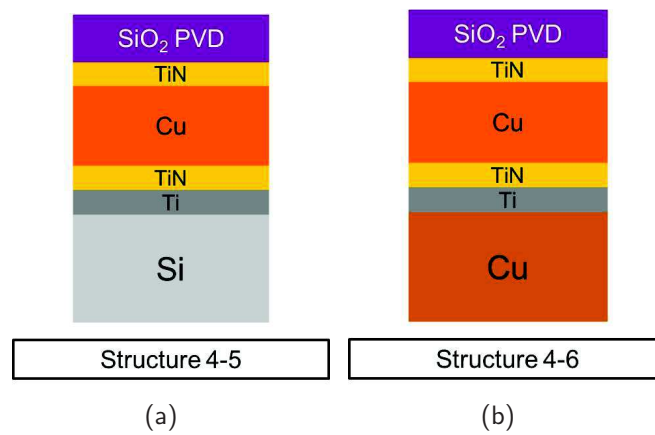


Fig. 4.11 – Représentation schématique des empilements de couches constituant (a) la structure 4-5 (b) la structure 4-6

Les deux structures sont représentées schématiquement sur les figures 4.11(a) et 4.11(b). Les dépôts successifs des couches de Ti, SiO_2 , TiN, Cu, TiN et SiO_2 d'épaisseurs respectives de 5 nm, 150 nm, 20 nm, 1 μm , 20 nm et 150 nm ont été réalisés sur les deux types de substrats avec des paramètres identiques à ceux utilisés lors de la fabrication des structures 4-3 et 4-4 (partie 4.2.2). Une étape de recuit *backside* est appliquée entre le dépôt de la couche de Cu et de la deuxième couche de TiN. L'ajout de la couche de Ti garantit l'adhérence des couches en particulier sur les substrats de Cu. Les deux structures ont ensuite été recuites à 400°C selon des isothermes de durées différentes sous atmosphère contrôlée N_2 .

4.2.5 | Protocole de caractérisation des évolutions morphologiques des couches

Toutes les structures collées ont été caractérisées par microscopie acoustique SAM afin de vérifier la qualité du collage à l'échelle du substrat. Cette technique permet de détecter des défauts présents dès la mise en contact des plaques ou apparaissant avec l'application de recuits post-collage. La limite de résolution de l'appareil étant de plusieurs dizaines de micromètres, il n'est pas assez précis pour permettre la détection des *voids* en question dans notre étude. Le diamètre des défauts recherchés est en effet compris entre 10 nm et 2 μm .

Structure	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	4-9
Substrat 1	Si (substrat) SiO ₂ 500 nm TiN 20 nm Cu 500 nm	Si (substrat) SiO ₂ 500 nm TiN 20 nm Cu 50 nm	Si (substrat) SiO ₂ 500 nm TiN 20 nm Cu 1 μ m TiN 20 nm SiO ₂ 300 nm	Si (substrat) SiO ₂ 500 nm TiN 20 nm Cu 500 nm remise à l'air Cu 500 nm TiN 20 nm SiO ₂ 300 nm	Si (substrat) SiO ₂ 500 nm TiN 20 nm Cu 500 nm	Si (substrat) SiO ₂ 500 nm TiN 20 nm Cu 500 nm	Cu (substrat) Cu 500 nm	Si (substrat) Ti 5 nm SiO ₂ 150 nm TiN 20 nm Cu 1 μ m TiN 20 nm SiO ₂ 150 nm	Cu (substrat) Ti 5 nm SiO ₂ 150 nm TiN 20 nm Cu 1 μ m TiN 20 nm SiO ₂ 150 nm
Substrat 2	Si (substrat) SiO ₂ 500 nm TiN 20 nm Cu 500 nm	Si (substrat) SiO ₂ 500 nm TiN 20 nm Cu 50 nm	Si (substrat) SiO ₂ 200 nm	Si (substrat) SiO ₂ 200 nm	Si (substrat) SiO ₂ 500 nm TiN 20 nm Cu 500 nm	Si (substrat) SiO ₂ 500 nm TiN 20 nm Cu 500 nm	Cu (substrat) Cu 500 nm		
Recuit <i>backside</i>	Oui	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui
CMP	Cu sub 1 et 2 500 nm enlevé	Non	SiO ₂ sub 1 200 nm enlevé	SiO ₂ sub 1 200 nm enlevé	Non	Cu sub 1 et 2 500 nm enlevé	Non		
Rugosité	RMS 0,5 nm PV 6 nm	RMS 0,5 nm PV 8 nm	RMS 0,2 nm PV 2 nm	RMS 0,2 nm PV 2 nm	RMS 33 nm PV 270 nm	RMS 0,5 nm PV 6 nm	RMS 3 nm PV 23 nm		
Collage à RT activé par CMP	Cu-Cu	Cu-Cu	SiO ₂ -SiO ₂	SiO ₂ -SiO ₂	Non	Non	Non		
Collage assisté par TC	Non	Non	Non	Non	Cu-Cu 400°C 2,9 MPa - 2 h	Cu-Cu 400°C 2,9 MPa - 2 h	Cu-Cu 400°C 3,8 MPa - 2 h		
Recuit post- collage sous N ₂	RT à 400°C	100°C	RT à 400°C	RT et 400°C	Non	Non	Non		

Tab. 4.1 – Tableau récapitulatif des structures étudiées dans le chapitre 4

Afin d'observer les couches de collage, un protocole de préparation d'échantillon a dû être mis en place. Des étapes d'amincissement mécanique du substrat supérieur jusqu'à une épaisseur finale de 5 μm ont ainsi été réalisées. Durant le procédé, l'assemblage est fixé sur un support en rotation alors qu'une roue diamantée en rotation inverse vient abraser la face arrière du substrat de Si supérieur. Cette étape classiquement utilisée dans la fabrication de composants 3D [71] sollicite l'interface de collage en cisaillement. Cette étape permet également de vérifier que la tenue mécanique du collage est suffisante pour supporter les sollicitations mécaniques induites par des étapes technologiques suivantes dans une intégration tridimensionnelle.

Plusieurs techniques d'observation de la microstructure des couches métalliques peuvent être mises en œuvre sur les assemblages amincis :

1. Un usinage par faisceau ionique focalisé (*Focused Ion Beam* ou FIB en termes anglophones) permet de créer des sections verticales. L'observation se fait ensuite par MEB à l'aide d'une colonne présente sur le bâti d'usinage ionique. Les espèces utilisées sont des ions Ga^+ accélérés sous des tensions de plusieurs dizaines de kilovolts. La figure 4.12(a) montre une section de 40 μm de largeur obtenue dans une structure collée et pré-amincie à 10 μm de Si supérieur résiduel.
2. Une tomographie FIB peut être réalisée en capturant des images MEB entre plusieurs ablations ioniques successives. Cette technique permet de s'affranchir de l'effet de coupe aléatoire inhérent à la première technique d'observation. 1600 pas de 10 nm ont été mis en place sur des sections de 16 x 10 μm^2 pour obtenir un volume d'observation total de 2560 μm^3 . Par manque de temps, nous n'avons malheureusement pas pu procéder ni à la segmentation de l'ensemble des données ni à la reconstruction 3D de tous les échantillons³. Cependant, l'alignement des images et l'utilisation des *Stacks* sur ImageJ ont permis de réaliser des projections orthogonales et ainsi d'observer les *voids* selon différents plans (voir figure 4.13). La projection X-Z est particulièrement pertinente et statistiquement intéressante puisqu'elle permet d'obtenir les densités surfaciques de défauts dans le volume de l'échantillon.
3. L'ablation ionique peut également être faite dans deux directions opposées afin de prélever une lame mince contenant les couches de collage à analyser (figure 4.12(b)). La préparation de lames minces (d'épaisseur inférieure à 100 nm) permet l'utilisation de la technique d'observation MET offrant de meilleures résolutions que le MEB. Différents mode d'imageries ont été utilisés : champ clair et sombre, haute résolution ou à balayage. La détection d'éléments chimiques par spectroscopie a également été mise en œuvre avec les techniques d'analyse dispersive en énergie (EDX) ou d'analyse par spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS).

La tenue mécanique des assemblages a été évaluée par la méthode DCB. De la même façon que dans les chapitres 2 et 3 précédents, nous avons cherché à fabriquer des empilements présentant des épaisseurs de couches métalliques ductiles similaires nous offrant donc au premier ordre la possibilité de comparer les valeurs d'énergie de fracture G_c mesurées [72]. La fracture se propageant rarement au niveau de l'interface de collage originelle dans la gamme de température investiguée dans ce chapitre [7, chap 3], des mesures d'ellipsométrie ont été mises en œuvre afin de déterminer les interfaces d'ouverture. Des observations MEB ont également été réalisées sur les échantillons après insertion de la lame afin

3. Chaque échantillon représente un ensemble de 1500 images à traiter. De plus, le repérage des *voids* par seuillage des valeurs de gris est difficile à mettre en œuvre dans notre cas. Ce travail sera poursuivi après l'écriture de ce manuscrit mais ne peut être présenté ici.

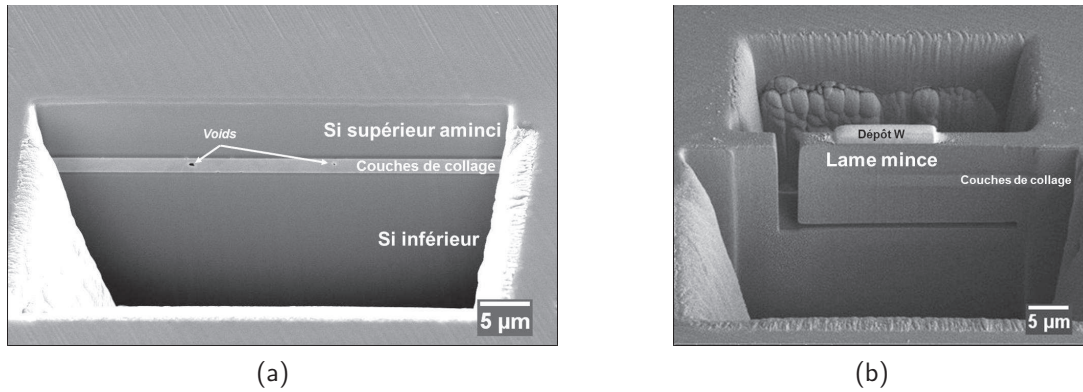


Fig. 4.12 – Clichés SEM de divers usinages ioniques réalisés sur des structures collées (a) Section verticale d'observation de 40 μm de largeur (b) Prélèvement d'une lame mince dédiée à l'observation MET

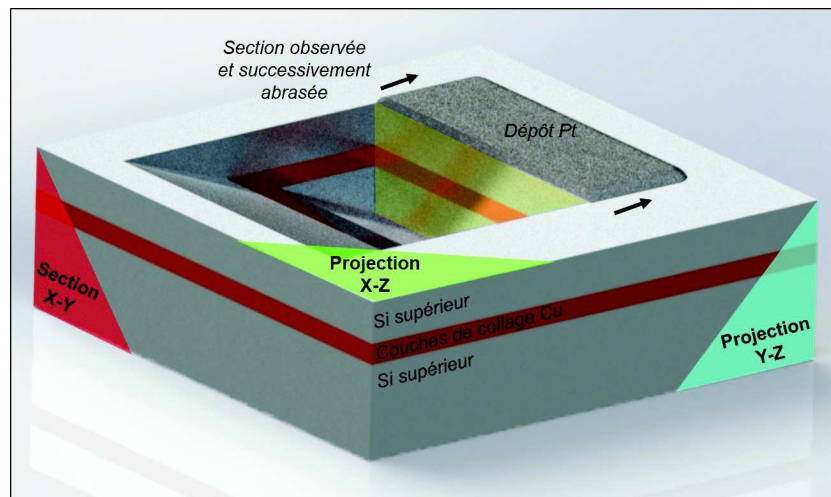


Fig. 4.13 – Représentation schématique du principe de la tomographie FIB. Les différentes projections et sections X-Y, X-Z et Y-Z sont repérées

d'observer les faciès de rupture.

A partir des différents clichés MEB obtenus, des mesures quantitatives de volume de *void* ont été réalisées à l'aide du logiciel ImageJ [73]. Par diverses opérations de filtrage, segmentation et comptage nous avons ainsi comparé les volumes de défautuosité mis en jeu dans chacune des structures observées. Les hypothèses et simplifications faites dans chacun des cas seront détaillées dans les parties suivantes.

4.3 | Gestion de l'oxyde métallique piégé au niveau de l'interface de collage

Cette partie sera consacrée au mécanisme de gestion en température de l'oxyde piégé au niveau de l'interface de collage lors de la mise en contact des surfaces. Diverses hypothèses ont été formulées dans la littérature pour expliquer la perte de continuité de cette couche et la formation d'un joint de grain scellant de façon irréversible l'assemblage (voir partie 4.1 page 101). La comparaison des comportements des structures 4-1 et 4-2 (table 4.1 page 116) avec l'application d'un recuit post-collage à 100 °C apporte un éclairage nouveau sur les mécanismes pré-établis dans la littérature. Ces deux structures

différent par la microstructure des couches de Cu mises en contact et la technique de collage utilisée. Les épaisseurs déposées étant différentes, il existe un facteur 10 entre les tailles de grains et les volumes de Cu mis en jeu dans chaque empilement (scans AFM en figures 4.10(a) et 4.10(b) page 114). La structure de référence 4-1 est en tout point identique à celle précédemment étudiée dans la littérature [16, 74].

Le collage direct des deux structures a été réalisé à température et atmosphère ambiante par une initiation manuelle au stylet. Bien que les surfaces de la structure 4-2 n'aient subi aucune opération de polissage, leur propriétés physico-chimiques permettent la propagation de l'onde de collage en bon accord avec les résultats du chapitre 2. Les analyses SAM des deux structures après mise en contact à RT et recuit post-collage de deux heures à 100°C ne révèlent aucun défaut.

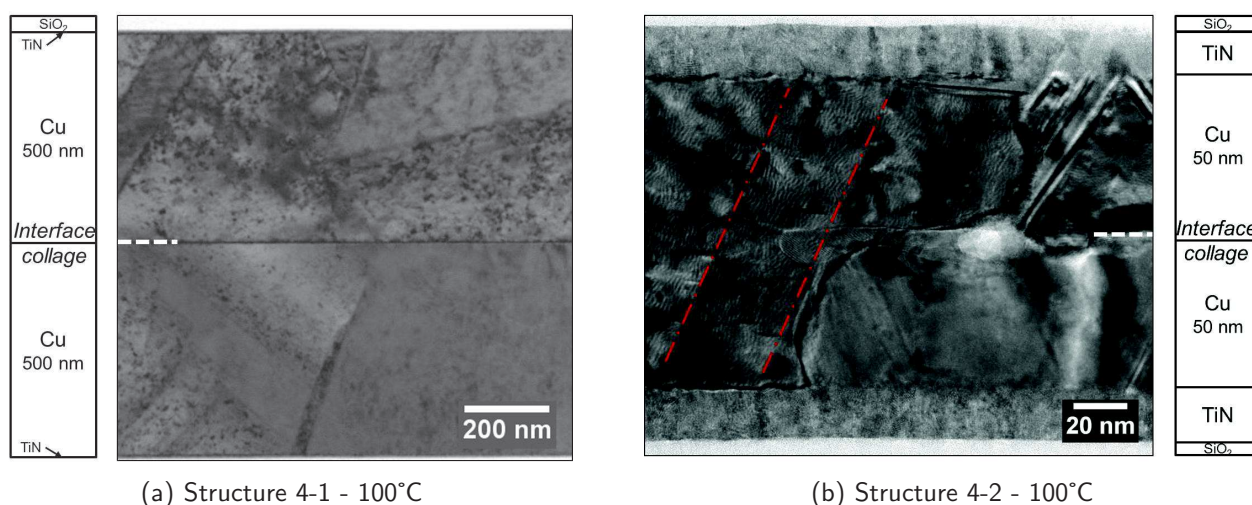


Fig. 4.14 – Coupes MET en champ clair des structures 4-1 [74] et 4-2 après un recuit post-collage de 2 h à 100°C. L'interface de collage originelle est repérée par les lignes pointillées blanches. Des macles traversantes sont repérés en rouge sur le cliché de droite

La figure 4.14(a) montre la coupe MET de la structure 4-1 recuite post-collage durant deux heures à 100°C [74]. L'empilement est composé de deux couches de Cu séparées par la couche de Cu₂O de 4 nm d'épaisseur résultante de l'oxydation au niveau de l'interface de collage (voir chapitre 3 précédent). L'interface de collage est encore rectiligne après ce traitement thermique ce qui semble montrer qu'aucune croissance de grain verticale n'a encore eu lieu. A budget thermique équivalent, la morphologie des couches de Cu de la structure 4-2 est différente (figure 4.14(b)). L'interface de collage ne peut plus être clairement distinguée : elle a d'ores et déjà la morphologie dite en "zig-zag". Certains grains font l'épaisseur des deux couches de Cu initiales avec des macles traversantes de part et d'autre de l'interface de collage originelle (lignes rouges sur la figure 4.14(b)).

Un changement du mode d'imagerie par l'utilisation de la technique STEM-HAADF (*Scanning Transmission Electron Microscopy - High Angle Annular Dark Field* en termes anglophones) permet d'obtenir un contraste dépendant du numéro atomique Z des éléments chimiques présents. Nous remarquons ainsi la discontinuité de la couche d'oxyde de cuivre après un budget thermique de seulement deux heures à 100°C. Elle est sous la forme de nodules de quelques dizaines de nanomètres comme montré sur la figure 4.15(a). Ce comportement est différent de celui de la structure 4-1 pour laquelle la perte de continuité de la couche d'oxyde n'est observé qu'après un recuit post-collage de deux heures à 200°C (figure 4.1(b)). De faibles quantités d'O ont été détectées dans les nodules sur le *mapping* réalisé

par EDX comme le montre les flèches blanches sur la figure 4.15(b). Le graphique présenté en figure 4.15(c) représente le pourcentage atomique de Cu, O, Ti et Si dans les couches de Cu collées de la structure 4-2 présentant un nodule au niveau de l'interface. Ceci confirme que la concentration en O est légèrement plus importante dans le nodule.

Les énergies de fracture G_c des deux empilements après recuit post-collage de deux heures à 100°C ont été estimées par la technique DCB. La différence d'épaisseur de Cu entre les deux structures ne permet pas de comparer les valeurs directement mesurées puisque celles-ci contiennent des contributions dissipatives différentes [72]. Cependant, l'observation des faciès d'ouverture révèle un comportement intéressant. En effet, après le traitement thermique de deux heures à 100°C, la fracture se propage toujours à l'interface de collage Cu-Cu originale dans le cas de la structure 4-1 alors qu'elle se propage à l'interface Si/SiO₂ pour l'autre structure. Nous pouvons formuler l'hypothèse que la constitution du joint de grain interfacial ainsi que la croissance de grain verticale dans le cas de la structure 4-2 ont fortement renforcé sa tenue mécanique. L'énergie adhérence de son interface de collage est alors devenue plus forte que celle de l'interface Si/SiO₂ enterrée désignant cette dernière comme chemin privilégié de propagation de la fracture initiée par l'insertion de la lame. Nous pouvons également considérer le phénomène de « corrosion sous contrainte » décrit par FOURNEL *et al.* dans la configuration des collages hydrophiles Si-SiO₂. Ceci pourrait également faciliter l'ouverture à cette interface [19]

La réalisation de la structure 4-2 apporte de nouveaux éléments sur la gestion de l'oxyde métallique piégé dans les structures de Cu collées. Effectivement, la différence de comportement entre les structures 4-1 et 4-2 montre l'importance des phénomènes diffusifs dans la perte de continuité de la couche d'oxyde interfaciale. BAUDIN avait formulé l'hypothèse que les joints de grains pouvaient contribuer à la diffusion de l'oxyde dans la structure accélérant son fractionnement en nodules [7, chap 3]. Comme nous l'avons déjà remarqué dans la partie 3.3.4, une plus petite taille de grains encourage des phénomènes diffusifs rapides. L'augmentation de densité surfacique de joints de grains d'un facteur 10 entre les structures 4-1 et 4-2 semble confirmer l'hypothèse de BAUDIN comme nous l'avons observé sur la figure 4.15(a). Sur cette même figure, les nodules ne sont pas uniquement centrés au niveau de l'interface de collage mais également présents dans les couches de Cu au niveau des joints de grains.

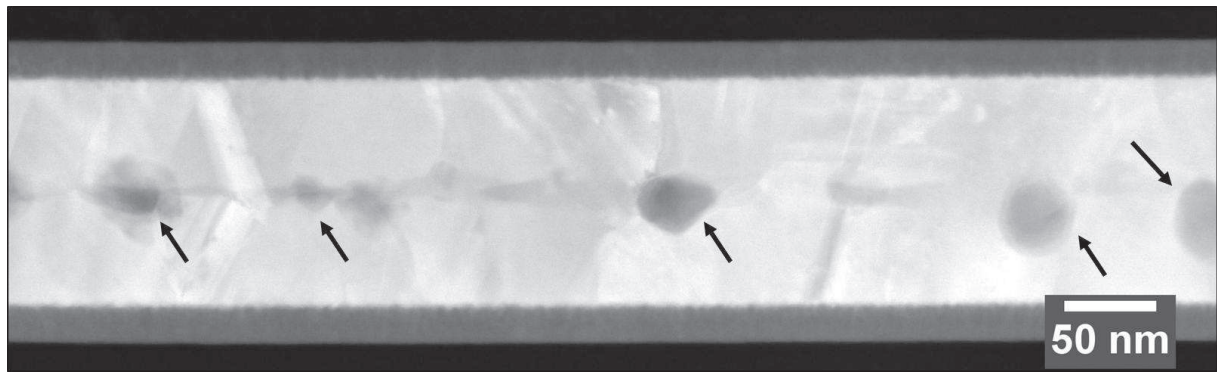
Nous allons évaluer les volumes mis en jeu dans la perte de continuité de la couche d'oxyde dans la structure 4-2. D'après les observations de la structure 2-2 du chapitre 2 assemblée selon un procédé très similaire, une couche d'oxyde de cuivre d'environ 4 nm d'épaisseur est présente après vieillissement de l'empilement à RT (figure 2.8(b)). Cette couche continue sur la longueur observée de 650 nm et sur la profondeur de la lame MET d'environ 50 nm représente un volume d'environ :

$$V_{continu}(RT) \approx 1,3 \times 10^{-4} \mu m^3$$

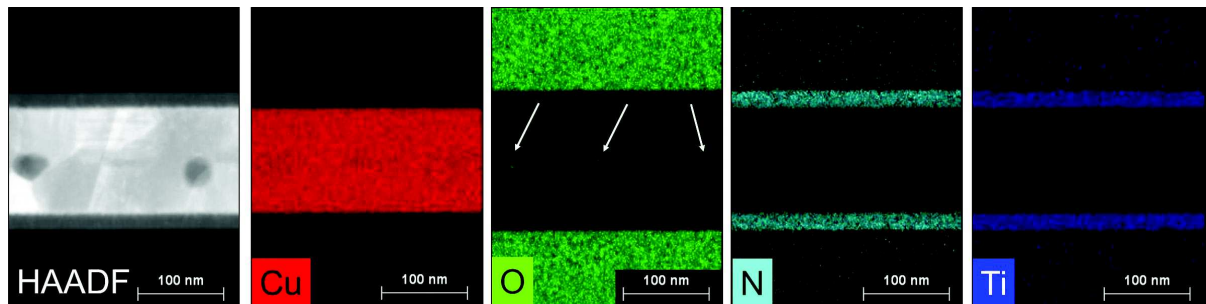
A l'aide d'un traitement d'image par seuillage de valeurs de gris réalisé sur la figure 4.15(a), nous pouvons isoler les nodules et ainsi remonter à leur diamètre moyen. En considérant que ce sont des sphères, on obtient pour la même longueur et épaisseur de lame MET un volume d'environ :

$$V_{nodules}(100^\circ C) \approx 1,4 \times 10^{-4} \mu m^3$$

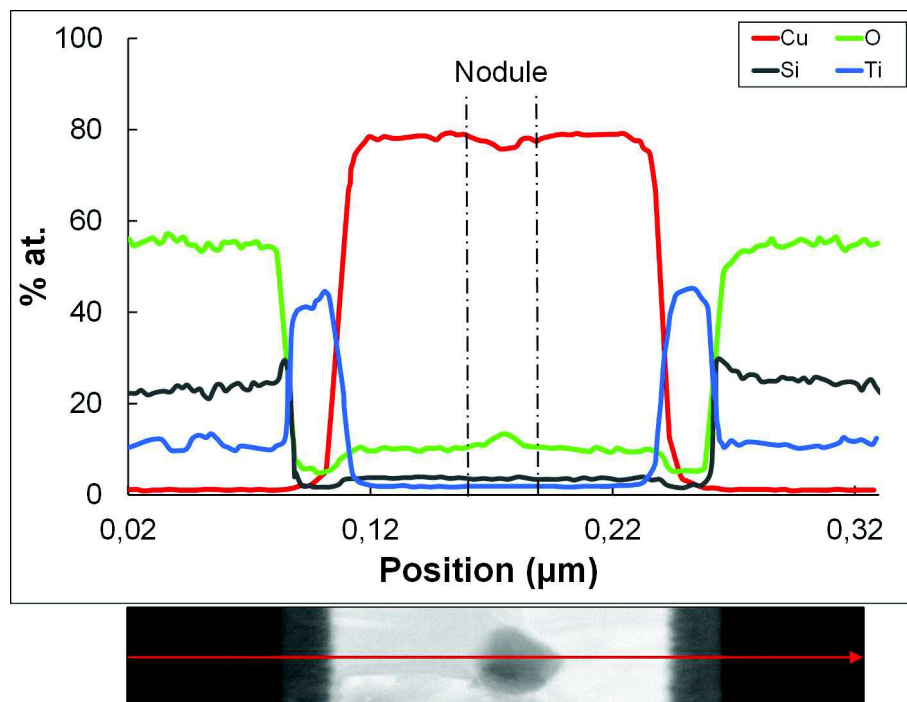
Cette estimation au premier ordre des volumes d'oxyde mis en jeu montre que celui-ci reste constant lors de la perte de continuité de la couche. Ceci nous laisse donc penser à une possible réorganisation plutôt qu'à une transformation de la phase oxydée accompagnée d'un changement de volume. Les hypothèses de la minimisation des énergies de surfaces ainsi que de la fracture mécanique restent des



(a) Structure 4-2



(b) Structure 4-2



(c) Structure 4-2

Fig. 4.15 – (a) Cliché STEM-HAADF de la structure 4-2 recuite post-collage durant 2 h à 100°C. Les flèches désignent les nodules d'oxyde de cuivre résiduels (b) Mapping EDX de la structure 4-2 recuite post-collage durant 2 h à 100°C. Les flèches désignent les zones plus riches en O au sein des couches de Cu collées (c) Profil EDX transverse à un nodule présent dans les couches de Cu collées de la structure 4-2

moteurs possibles à ce phénomène (détaillés en partie 4.1 page 101).

La littérature relative à l'oxydation native de surface de Cu à l'ambiante rapporte la formation de la phase Cu_2O (à 33 % *at.* en O) dès les premiers instants de l'exposition à l'air ambiant [75]. Dans les conditions d'assemblage de la structure 4-2, nous pouvons penser que l'oxyde piégé à RT correspond à cette phase [76]. Cependant le profil EDX représenté en figure 4.15(c) montre que la phase oxydée présente dans les nodules contient de faibles concentrations d'O d'environ 13 % *at.*. Nous pouvons formuler deux hypothèses pour expliquer ce résultat surprenant :

- Les caractéristiques de l'oxyde de cuivre présent initialement en surface peuvent être différentes de celle prévue par la littérature et de celle de la structure 4-1. La nature particulière du dépôt et l'enchaînement temporel de seulement trente minutes entre l'étape de dépôt et la mise en contact des surfaces peuvent conduire à la génération d'une phase de CuO_x sous-stœchiométrique.
- Une réduction du Cu_2O par la matrice de Cu peut être activée avec le recuit post-collage. Une mise en solution solide de l'élément O peut être envisagée [13, 77]. Les joints de grains peuvent également jouer le rôle de chemin de diffusion dans cette réaction.
- La résolution de la technique EDX n'est pas suffisante pour apprécier convenablement la stœchiométrie de la faible épaisseur de CuO_x .

La mobilité des joints de grains de la structure 4-2 est activée avec les phénomènes de croissance verticale de grains visibles dès la température de 100°C (figure 4.14(b)). Nous pouvons penser que la mise en nodule précoce de la couche d'oxyde de Cu a permis la diffusion du métal d'une couche à l'autre [27]. Ceci est en accord avec les résultats obtenus pour des collages Cu-Cu réalisés sous UHV à RT sans présence d'oxyde surfacique [78].

D'un point de vue technologique, la réalisation de la structure 4-2 a montré qu'il était possible d'obtenir un contact métal-métal (et donc fortement conducteur) dès les basses températures. La microstructure et la taille des grains de Cu plus spécifiquement ont été désignés comme paramètres influents dans le mécanisme de gestion de l'oxyde interfacial. Nous allons maintenant investiguer la gamme de température plus élevée de 300 à 400°C pour laquelle des phénomènes de *voiding* ont été rapportés.

4.4 | Contributions possibles aux phénomènes de *voiding*

Cette partie sera consacrée à l'étude des origines possibles et des mécanismes principaux responsables du phénomène de *voiding* dans les couches métalliques assemblées par collage direct. Ainsi, nous détaillerons dans un premier temps les différentes contributions possibles à l'apparition de ces défauts. Nous étudierons ensuite le comportement morphologiques de différents empilements obtenus par la technique du collage après activation CMP (avec dans certains cas une interface de collage déportée). L'impact de la pression uniaxiale dans le procédé de TC sera discuté dans un troisième temps. Enfin, un parallèle avec des couches encapsulées en configuration de mono-substrat nous permettra d'affiner encore nos hypothèses relatives aux mécanismes proposés.

4.4.1 | Les hypothèses de travail

L'apparition de défauts dans les couches de collages Cu est la conséquence de multiples mécanismes physiques se déroulant au cours des recuits réalisés après ou pendant l'étape d'assemblage. La littérature rapporte des caractéristiques de *voids* différentes selon la technique de collage employée. Afin d'expliquer ces différences et de déterminer les origines de ce phénomène, nous allons détailler dans cette partie plusieurs contributions possibles dont nous évaluerons ensuite le poids quantitativement :

1. La rugosité des surfaces

La première hypothèse est liée au volume de vide piégé lors de la mise en contact des surfaces à RT. En effet, les rugosités mises en regard lors du procédé de collage direct ne garantissent pas l'obtention d'un contact parfait. Ceci peut créer artificiellement des cavités au niveau de l'interface de collage. Avec l'apport de budgets thermiques post-collage, ces cavités peuvent se réarranger et se regrouper sous l'action de différents types de diffusion au sein des microstructures métalliques. Des modèles expliquant ce phénomène ont été développés dans le cadre de l'assemblage de pièces métalliques par *diffusion bonding* [79, 80]. Nous devons cependant garder à l'esprit que les valeurs de rugosité mises en jeu dans ces travaux étaient de plusieurs ordres de grandeur supérieures à celles de notre étude (plusieurs micromètres RMS).

2. La stabilité des interfaces

Nous avons distingué dans la partie 4.1 deux types d'interfaces propices à la germination et croissance des *voids* : au niveau des interfaces TiN/Cu et de l'interface de collage originelle. En accord avec les observations de la littérature en figures 4.1(b) et 4.2 [7, chap 3], nous pouvons affirmer que le mécanisme de gestion de l'oxyde interfacial est incomplet et que des résidus d'oxyde de cuivre subsistent après les recuits post-collage à des températures supérieures à 200°C sous forme de nodules. Ceci crée donc un autre type d'interface hétérogène dans les empilements : l'interface CuO_x/Cu. Or, il est connu que les empilements hétérogènes de couches minces sont le siège de phénomènes d'instabilité. La minimisation de l'énergie globale du système peut conduire à des phénomènes de pertes d'adhésion, de glissement ou encore de démouillage de couches [81–83]. Ces instabilités pourraient être prises en compte dans notre étude des phénomènes de *voiding* observés dans les couches de collage.

3. L'instabilité de la phase d'oxyde

Comme détaillé dans la partie 4.1, nous pouvons considérer que Cu₂O n'est pas une phase stable d'oxyde de cuivre [10]. Son changement de phase vers CuO dans la gamme de température d'intérêt s'accompagne d'une réduction de volume de 12 % [11, 12]. L'évolution de cet oxyde avec le recuit post-collage peut ainsi provoquer générer des vides dans la structure contribuant potentiellement à l'apparition de défauts dans les structures Cu-Cu collées.

4. Les contraintes mécaniques

Puisque les empilements sont composés de matériaux différents, des contraintes sont générées lors de l'apport de budgets thermiques. En effet, les métaux, semi-conducteurs et diélectriques utilisés n'ont pas les mêmes propriétés thermo-mécaniques et possèdent en particulier des coefficients de dilatation thermique CTE différents. Les contraintes biaxiales ont déjà été proposées comme origine possible de la formation de *voids* dans des structures d'interconnexions de Cu dites *double damascene* en termes anglophones [84, 85]. L'application de la pression uniaxiale lors de l'utilisation du procédé de TC conduit également à des contraintes dans les couches métalliques

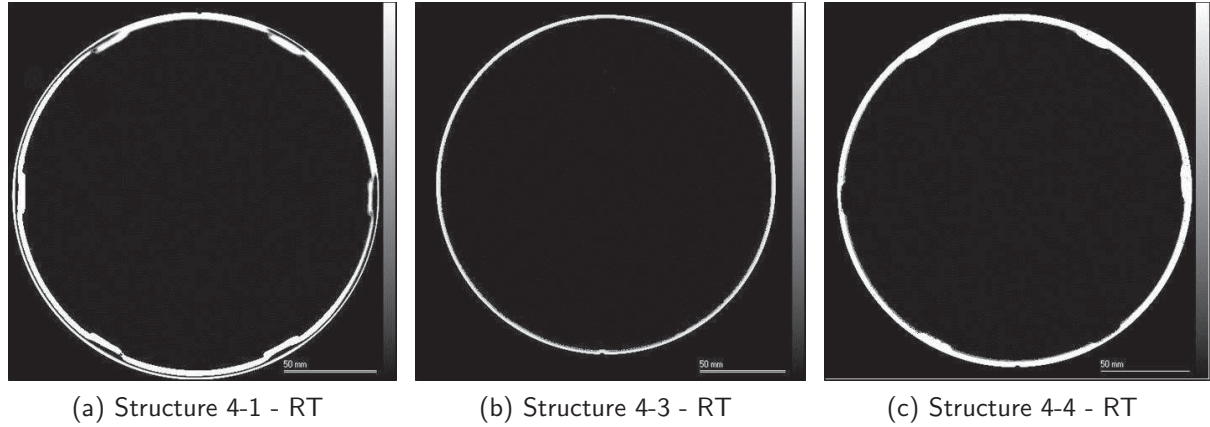


Fig. 4.16 – Scans SAM des trois structures 4-1, 4-3 et 4-4 après collage des surfaces à RT

assemblées [54] et doit être prise en considération dans notre étude du phénomène de *voiding*.

A partir de ces différentes hypothèses, nous allons étudier l'évolution morphologiques des structures 4-3 à 4-9 afin de déterminer le poids de ces hypothèses sur la défautuosité observée dans les couches métalliques assemblées. L'utilisation de techniques de caractérisation dédiées couplées à des opérations de traitements d'image systématiques ont permis une quantification précise des volumes mis en jeu dans chacun des cas.

4.4.2 | Comportements des couches de Cu en environnement de collage

Comportement des empilements à interface de collage déportée

Cette partie portera sur la comparaison des comportements des structures 4-3 et 4-4 avec celui de la structure de référence 4-1 (table 4.1 page 116)⁴. La qualité des collages Cu-Cu et SiO₂-SiO₂ respectivement pour les structures 4-1, 4-3 et 4-4 a été vérifiée par la technique SAM juste après la mise en contact des surfaces à RT (figure 4.16). Aucun défaut n'est détecté pour les trois empilements. Une couronne non-collée est discernable pour les structures 4-1 et 4-4 marquant la limite d'exclusion des différents dépôts par la technique PVD. L'analyse SAM des trois structures montre que l'apport de budgets thermiques jusqu'à la température de 400°C n'apporte pas de défautuosité supplémentaire notamment pour les empilements assemblés au niveau de la couche de SiO₂. La configuration et l'épaisseur des couches de diélectriques ainsi que les paramètres du dépôt par *reactive-PVD* ont été optimisés afin d'éviter les phénomènes de dégazage couramment observés dans la littérature [87].

La figure 4.17 montre les sections MEB X-Y et les projections X-Z au niveau de différentes interfaces des trois empilements avant l'application des recuits post-collage⁵. Les traits horizontaux présents sur les projections X-Z sont liés à des artefacts de mesures et des changements de contraste entre chaque session d'abrasion. En accord avec le chapitre 3 précédent, la structure 4-1 (section X-Y sur la figure 4.17(a)) est composée de deux couches de Cu distinctes séparées par une couche de Cu₂O marquant l'emplacement de l'interface de collage originelle. De façon surprenante, si l'on se réfère aux résultats préalablement publiés sur ce type de structure [16, 74], la technique de tomographie FIB

4. Une partie de ces résultats est publiée dans [86]

5. L'utilisation de la technique de tomographie FIB n'a pas été rapportée dans [86]. Elle apporte cependant de nouveaux éléments de compréhension que nous souhaitons développer dans ce manuscrit

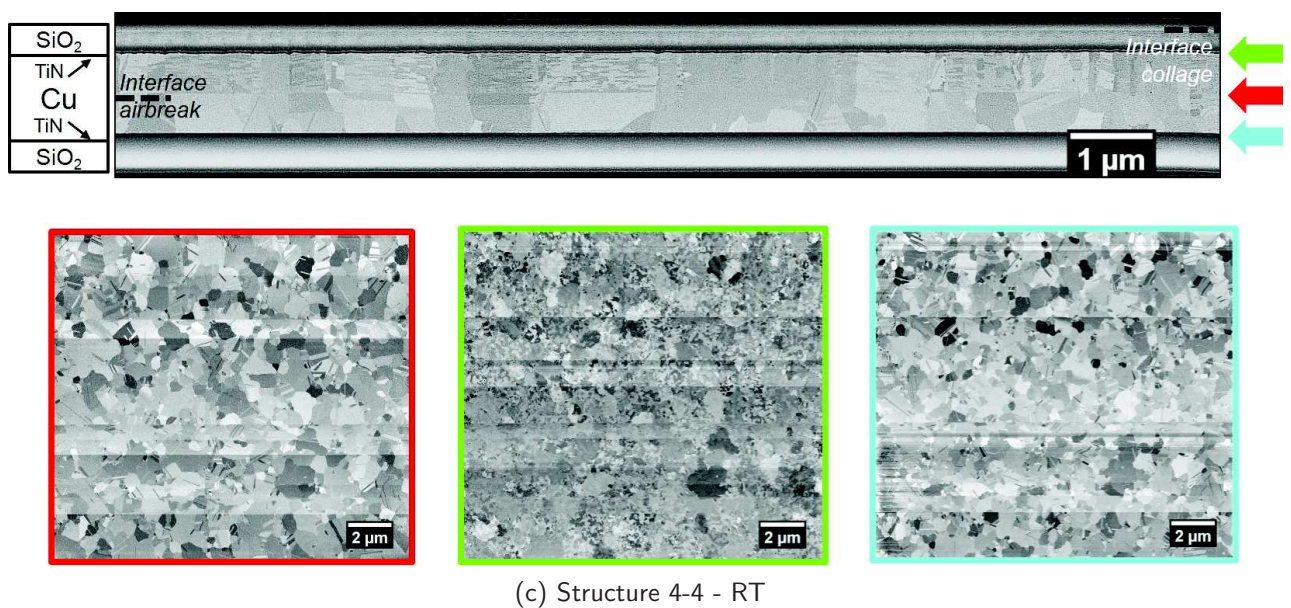
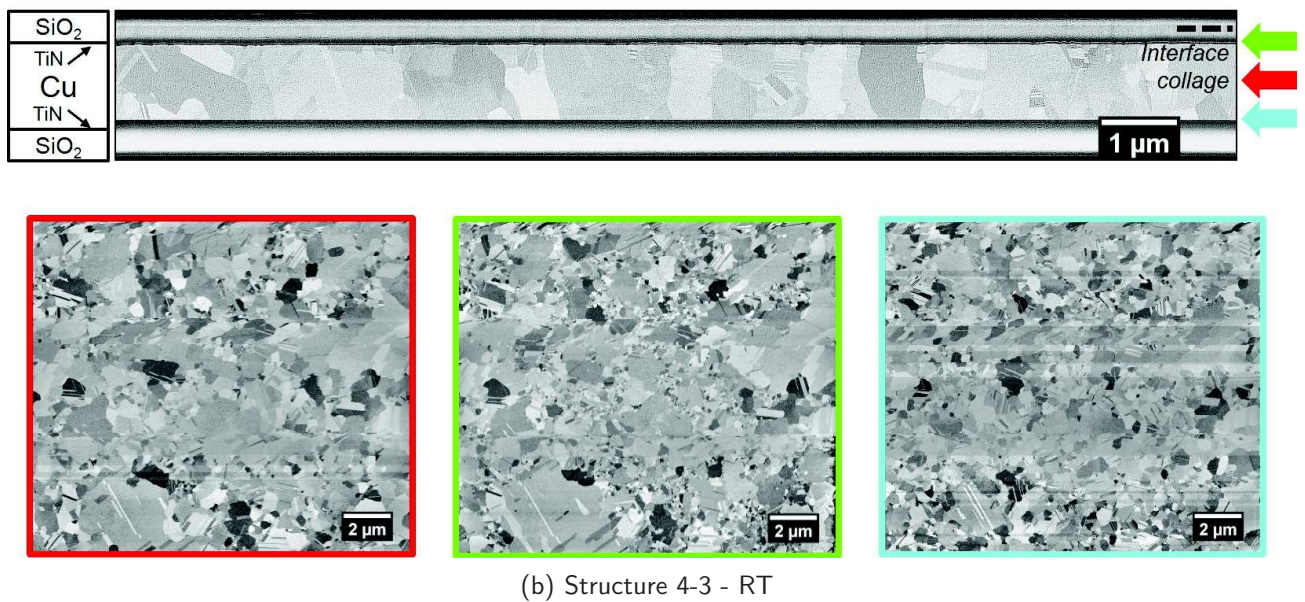
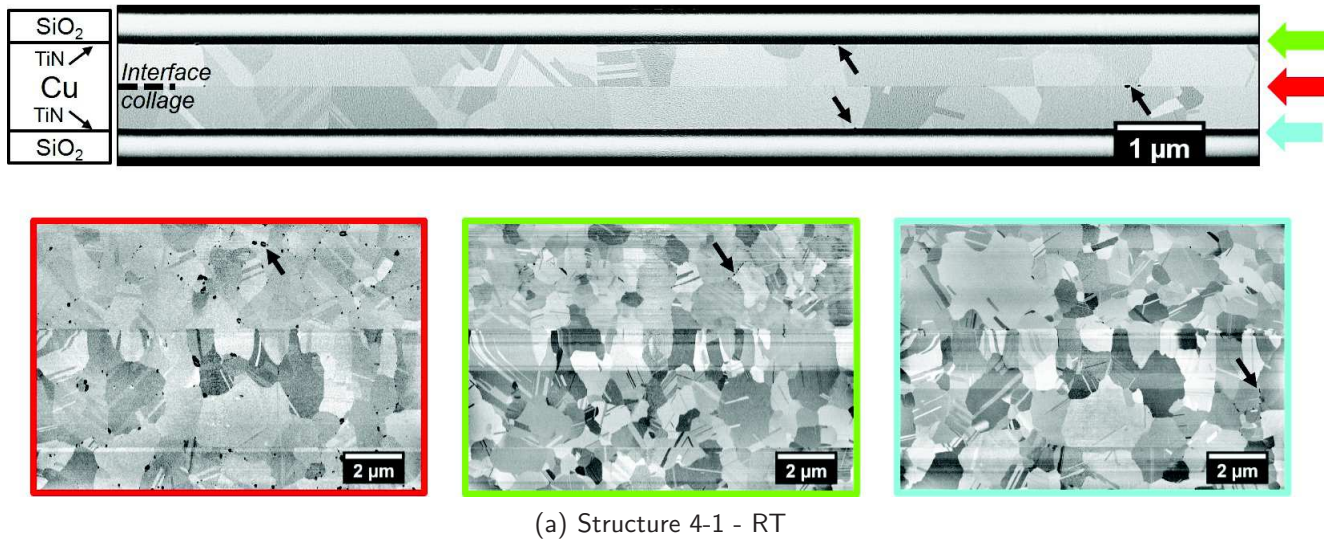


Fig. 4.17 – Coupes MEB X-Y et projections X-Z obtenues par la technique de tomographie FIB au niveau de l'interface de collage et des deux interfaces TiN/Cu des structures 4-1, 4-3 et 4-4 avant l'application de budgets thermiques post-collage. *Les traits horizontaux sont le résultat d'artefacts de mesure*

permet de détecter la présence de *voids* dans les couches jusqu'ici jamais observés dans la littérature après un vieillissement à RT de plusieurs jours. Dépendant de leur localisation, les *voids* adoptent des morphologies lenticulaires et triangulaires respectivement à l'interface de collage et aux interfaces TiN-Cu le long des joints de grain. En nous basant sur les projections X-Z aux différentes interfaces et en utilisant un seuillage par valeurs de gris, un comptage de défauts a été possible. Les volumes ont été obtenus en considérant des ellipsoïdes et des cônes respectivement pour les *voids* lenticulaires et triangulaires. Les volumes sont normalisés à la surface de $160 \mu\text{m}^2$ pour tous les échantillons. Les valeurs caractéristiques de cette défectuosité observée dans les couches de Cu constituant la structure 4-1 après vieillissement à RT sont reportées en table 4.2 dans laquelle d_{surf} , $\langle R \rangle$, V_{tot} représentent respectivement la densité surfacique, le rayon moyen et le volume total des *voids*.

Structure 4-1	Estimation Interface collage	Estimation Interface TiN/Cu supérieure	Estimation Interface TiN/Cu inférieure
d_{surf}	$0,77 \mu\text{m}^{-2}$	$0,31 \mu\text{m}^{-2}$	$0,80 \mu\text{m}^{-2}$
$\langle R \rangle$	50 nm	20 nm	12 nm
V_{tot}	$3,16 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}^3$	$9,41 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$	$2,66 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$
$V_{tot}(RT) = 3,17 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}^3$			

Tab. 4.2 – Tableau récapitulatif des caractéristiques de *voids* mesurées sur les projections X-Z des tomographies FIB de la structures 4-1 après un vieillissement de plusieurs jours à RT

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène :

- Le procédé de CMP peut conduire à l'arrachement local de matière au niveau des joints de grains et contribuer à la défectuosité observée au niveau de l'interface de collage.
- Des phénomènes de *grooving* au niveau des joints de grains poussés par des mécanismes de minimisation de l'énergie de surface peuvent conduire à la création de ces défauts [88].
- La densité surfacique des défauts étant faible, les coupes MEB classiquement réalisées n'ont jamais révélé ce caractère.
- Les abrasions ioniques successives ont échauffé les couches de collage (d'une centaine de degrés) et activé les premiers mécanismes de germination de défauts [89].

Des expérimentations supplémentaires seraient nécessaires pour déterminer si cette évolution à RT est réelle ou si elle n'est que le fruit d'un artefact de mesure liée à la technique de tomographie FIB.

La structure 4-4 (section X-Y sur la figure 4.17(c)) montre une morphologie très similaire à celle de la structure 4-1. L'étape de remise à l'air a effectivement conduit à la formation d'une couche de CuO_x dans le milieu de l'épaisseur de la couche de Cu. La microstructure de la couche de Cu supérieure est différente (comparée à celle de la couche inférieure) puisqu'elle comporte des macles horizontales très similaires à celles obtenues dans la littérature par des procédés ECD particuliers [90]. Nous pouvons

supposer que cette microstructure particulière est le résultat de la reprise de dépôt sur la couche de CuO_x et de l'absence de recuit *backside* de la couche afin de préserver la couche d'oxyde métallique avant les recuits post-collage.

Seule une couche de Cu peut être distinguée dans la structure 4-3 (section X-Y sur la figure 4.17(b)) avec des grains s'étendant à travers toute l'épaisseur de la couche de Cu déposée. Nous pouvons remarquer sur les projections X-Z de cette même structure que la taille de grain augmente avec l'épaisseur en bon accord avec les études microstructurales rapportées dans la littérature des dépôts de métaux par la technique PVD à basse température ($T < 0,3 \cdot T_f$ avec T_f la température de fusion du métal) [28]. Ceci résulte en une densité surfacique de joints de grains différente entre les interfaces TiN/Cu inférieure et supérieure.

Aucun *void* de dimension supérieure à la dizaine de nanomètres n'est repéré dans les projections X-Z des structures 4-3 et 4-4 après un vieillissement à RT de quelques jours (figures 4.17(b) et 4.17(c)). Une différence de contraste dans la couche de diélectrique supérieure observable sur les sections X-Y de ces deux mêmes structures révèle la position de l'interface de collage direct $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$.

La figure 4.18 présente les coupes MEB X-Y et les projections X-Z obtenues par la technique de tomographie FIB des trois mêmes structures après l'application d'un recuit post-collage de deux heures à 400°C . Comme attendu pour la structure de référence 4-1 (sections X-Y sur la figure 4.18(a)), des phénomènes de croissance de grains verticale couplés à la croissance de *voids* aux niveaux des interfaces TiN/Cu et de l'interface de collage originelle sont observables [7, chap 3]. Les défauts au niveau de l'interface de collage originelle ne se localisent plus exclusivement au niveau des joints de grain mais également dans le volume des grains (projection X-Z sur la figure 4.18(a)). Suivant les mêmes hypothèses que pour le cliché à RT, un comptage de défauts a été réalisé sur les différentes projections X-Z de la figure 4.18. Les données statistiques extraites sont présentées en table 4.3. Les volumes de défautuosité présents dans la structure 4-1 sont deux fois plus élevés que ce que nous avons pu observer à RT.

Le même comportement de *voiding* (en termes de morphologie et de localisation) est observé dans la structure 4-4 (section X-Y sur la figure 4.18(c)). Dans ce cas, les *voids* lenticulaires se situent à l'interface de remise à l'air (et non pas à l'interface de collage $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$). Nous pouvons noter que la densité surfacique de *voids* n'est pas équivalente entre les deux interfaces TiN/Cu (projections X-Z sur la figure 4.18(c)) : l'interface supérieure présente une densité de défauts plus importante. Nous pouvons supposer que le fait que la couche de Cu supérieure présente une taille de grains inférieure conduit à cette augmentation de densité de *voids*.

La structure 4-3 ne montre pas de *voids* dans le volume de la couche de Cu mais uniquement aux interfaces TiN/Cu (sections X-Y sur la figure 4.18(b)). De la même manière que pour la structure 4-3, la densité de *voids* est différente entre les deux interfaces TiN/Cu (projections X-Z sur la figure 4.18(c)). C'est l'interface inférieure qui présente la plus grande densité surfacique de défauts du fait de sa taille de grain non constante dans l'épaisseur [28].

Les volumes totaux mesurés par l'utilisation de la technique de tomographie FIB et de traitements d'images adaptés (table 4.3) peuvent être considérés comme équivalents dans les trois structures. Le fait que cette grandeur soit égale dans les trois empilements va nous conduire à différentes déductions en ce qui concerne les différentes contributions au phénomène de *voiding* observé dans les couches de

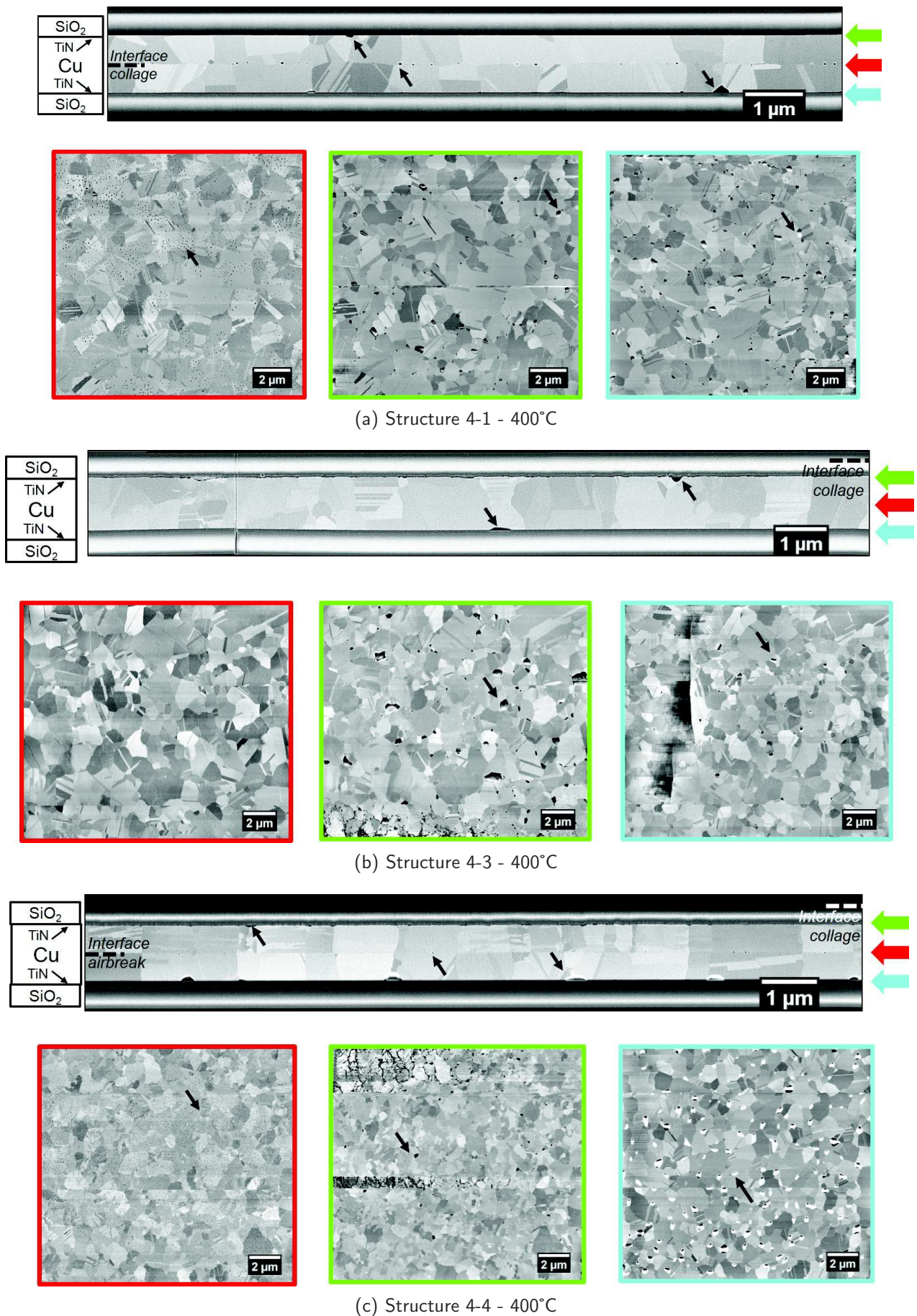


Fig. 4.18 – Coupes MEB X-Y et projections X-Z obtenues par la technique de tomographie FIB au niveau de l'interface de collage et des deux interfaces TiN/Cu des structures 4-1, 4-3 et 4-4 après l'application d'un recuit de deux heures à 400 °C. Les traits horizontaux sont le résultat d'artefacts de mesure

Structure	4-1	4-3	4-4
Estimation Interface collage	$d_{surf} = 2,75 \mu m^{-2}$ $\langle R \rangle = 30 nm$ $V_{tot} = 1,74 \cdot 10^{-1} \mu m^3$		$d_{surf} = 21,18 \mu m^{-2}$ $\langle R \rangle = 11 nm$ $V_{tot} = 9,20 \cdot 10^{-2} \mu m^3$
Estimation Interface TiN/Cu supérieure	$d_{surf} = 0,63 \mu m^{-2}$ $\langle R \rangle = 110 nm$ $V_{tot} = 2,43 \cdot 10^{-1} \mu m^3$	$d_{surf} = 0,22 \mu m^{-2}$ $\langle R \rangle = 90 nm$ $V_{tot} = 5,51 \cdot 10^{-2} \mu m^3$	$d_{surf} = 1,25 \mu m^{-2}$ $\langle R \rangle = 59 \mu m$ $V_{tot} = 9,58 \cdot 10^{-2} \mu m^3$
Estimation Interface TiN/Cu inférieure	$d_{surf} = 1,25 \mu m^{-2}$ $\langle R \rangle = 80 nm$ $V_{tot} = 6,85 \cdot 10^{-1} \mu m^3$	$d_{surf} = 0,57 \mu m^{-2}$ $\langle R \rangle = 140 nm$ $V_{tot} = 9,20 \cdot 10^{-2} \mu m^3$	$d_{surf} = 0,62 \mu m^{-2}$ $\langle R \rangle = 220 nm$ $V_{tot} = 5,38 \cdot 10^{-1} \mu m^3$
Totaux	$V_{tot} = 5,96 \cdot 10^{-1} \mu m^3$	$V_{tot} = 7,35 \cdot 10^{-1} \mu m^3$	$V_{tot} = 7,26 \cdot 10^{-1} \mu m^3$

Tab. 4.3 – Tableau récapitulatif des caractéristiques de *voids* mesurées sur les projections X-Z des tomographies FIB des structures 4-1, 4-3 et 4-4 recuites deux heures à 400°C. Les densités surfaciques, les rayons et hauteurs moyens et les volumes totaux de *voids* sont reportés pour les différentes interfaces des empilements

Cu collées.

Influence des différentes contributions possible au phénomène de *voiding*

La quantification des défauts présents dans les couches de Cu collées après un traitement thermique à 400°C a révélé que les volumes totaux de *voids* présents dans les trois structures 4-1, 4-3 et 4-4 étaient équivalents. Cependant, chaque contribution détaillée en introduction de cette partie 4.4.1 page 123 ne joue pas le même rôle dans toutes les structures de notre étude. Ceci va nous permettre d'évaluer le poids de chacune d'entre elles.

Ainsi, si nous considérons la première hypothèse à propos du volume de vide piégé par le contact imparfait des aspérités des surfaces lors du procédé de collage direct, celle-ci est naturellement valable dans la structure 4-1 mais ne peut être considérée pour la structure 4-3 et 4-4. Effectivement, dans ces deux structures, aucune surface de Cu n'est mise en contact et aucun volume de vide n'est donc piégé dans les couches métalliques. De plus, en accord avec le chapitre 3 précédent, le phénomène d'oxydation des surfaces hydrophiles au niveau de l'interface de collage Cu-Cu comble les vides entre les aspérités des surfaces collées de la structure 4-1. Nous comprenons donc que cette contribution a un impact mineur dans les phénomènes de *voiding* observés dans les couches assemblées.

Concernant les phénomènes de glissements, de démouillage ou de pertes d'adhésion possibles dans les empilements de couches minces, nous allons considérer la littérature relative aux deux types d'interfaces concernées. Ainsi, KIM *et al.* ont montré que la croissance de TiN sur Cu monocristallin était possible de façon quasi-épitaxiale [91]. En outre, la texturation des couches de Cu déposées sur TiN obtenu à des températures supérieures à 350°C est également expliquée par une croissance épitaxiale et ne présente pas de démouillage [92]. Cette propriété interfaciale montre que la couche de Cu déposée a de très bonnes propriétés d'adhésion sur TiN. D'une manière similaire, nous avons vu que le Cu₂O produit lors de l'apport de budget thermique à basse température conduisait au renforcement de la tenue mécanique des assemblages (voir chapitre 3 précédent). Dans cette gamme de température, nous

retrouvons de l'oxyde en surface des poutres assemblées après propagation de la fissure initiée par la lame lors du test DCB. Ceci montre également la très forte adhésion de cet oxyde sur le métal. C'est pourquoi, nous ne considérerons pas les phénomènes liés à la faible adhésion des couches minces comme une contribution majoritaire à la génération des *voids* dans les structures collées.

La présence de *voids* lenticulaires au niveau de l'interface de collage et l'interface de remise à l'air, respectivement dans les structures 4-1 et 4-3, montre que l'oxyde joue un rôle dans ce phénomène. La structure 4-2 ayant été réalisée sans remise à l'air des plaques entre les différentes étapes de dépôts du Cu et de ses barrières TiN, aucune phase oxydée n'a pu être formée durant le procédé. Toutefois, le volume total de *voids* dans cette structure est identique à celui des deux autres ; ce qui nous amène à penser que l'oxyde ne peut être en cause dans le phénomène de *voiding* en lui-même mais qu'il joue un rôle dans la localisation des défauts dans les structures. De plus, si nous considérons la contraction de volume associée au changement de phase de l'oxyde de cuivre (détaillé en partie 4.4.1), le volume mis en jeu est inférieur de deux ordres de grandeur à celui observé. Nous écartons donc l'hypothèse de la perte de volume durant le changement de phase de l'oxyde de cuivre en température.

Ainsi, parmi les différentes hypothèses proposées en partie 4.4.1 page 123, nous allons développer tout particulièrement la dernière de celles-ci, relative aux contraintes mécaniques que les couches de Cu subissent durant l'application des traitements thermiques post-collage. Des caractérisations supplémentaires et un état de l'art poussé des mécanismes de défaillance dans les interconnexions planaires ont permis de mettre en lumière le mécanisme dominant dans la création de *voids* dans les couches de Cu encapsulées.

Contraintes mécaniques et fluage métallurgique dans les empilements

Les trois structures précédentes consistent en l'encapsulation de couches de métaux et diélectriques entre deux substrats semi-conducteurs. La différence de CTE entre tous ces matériaux conduit à l'apparition de contraintes biaxiales dans les empilements. Ceci a déjà été observé et largement étudié dans des couches de Cu déposées sur des substrats de Si et recuits à des températures supérieures à 200°C [93–96].

Suivant les protocoles de caractérisation couramment utilisés dans la littérature, des mesures de contraintes ont été réalisées *in-situ* en température par DRX sur la structure 4-1. La grandeur de macro-déformation ϵ est définie par le décalage en θ des pics de diffraction telle que :

$$\epsilon = \frac{d_{ij} - d_0}{d_0} \quad (4.2)$$

avec d_{ij} la distance inter-réticulaire mesurée (déduite de la loi de BRAGG)

d_0 la distance inter-réticulaire du matériau non contraint

Cette grandeur couplée à la technique des $\sin^2 \Phi$ a ensuite été utilisée pour obtenir la contrainte macroscopique σ de la couche de Cu [97]⁶.

La figure 4.19 montre l'évolution de la contrainte biaxiale dans les couches de Cu collées de la structure 4-1 en fonction de la température de recuit post-collage de RT à 300°C. Le recuit est effectué progressivement par tranche de 25°C avec une rampe de 1°C/min et une stabilisation de trente minutes pour chaque température [7, chap 4]. Nous pouvons ainsi noter que, durant la phase de chauffage, la couche de Cu subit une déformation élastique (portion linéaire sur le graphique) suivie d'une

6. Les détails du protocole de mesure par cette technique dans le cadre d'assemblage collé est détaillé dans [7, chap 2]

déformation plastique pour les températures supérieures à 100°C. Cette déformation irréversible conduit à une contrainte résiduelle en tension après refroidissement de l'assemblage.

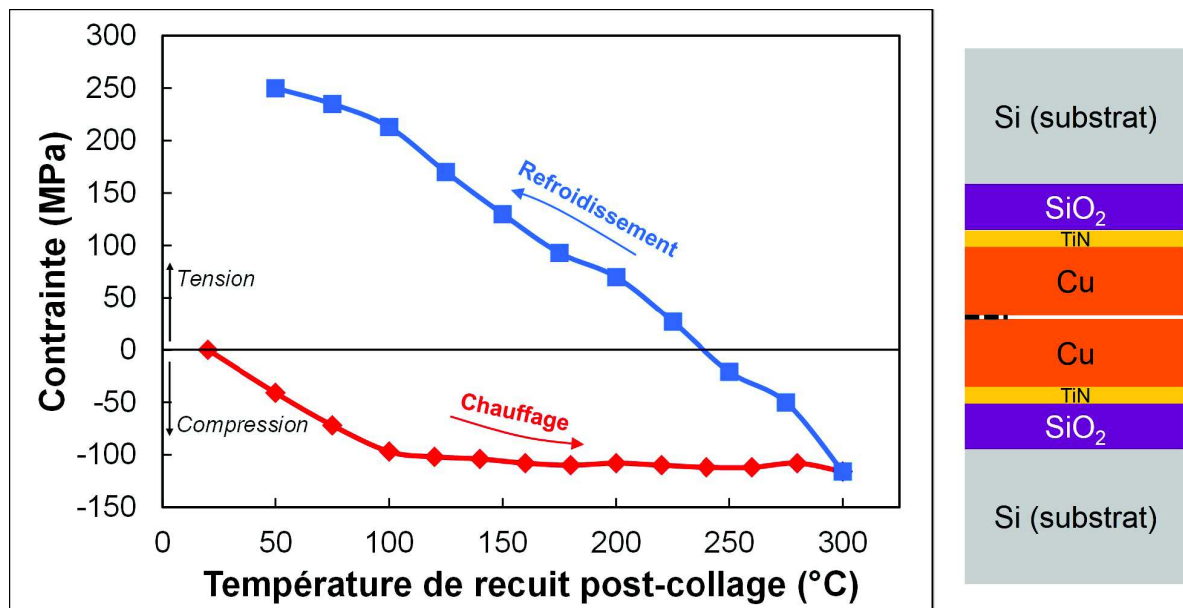


Fig. 4.19 – Évolution de la contrainte bi-axiale *in-situ* en fonction de la température de recuit post-collage de la structure 4-1 [7, chap 3]

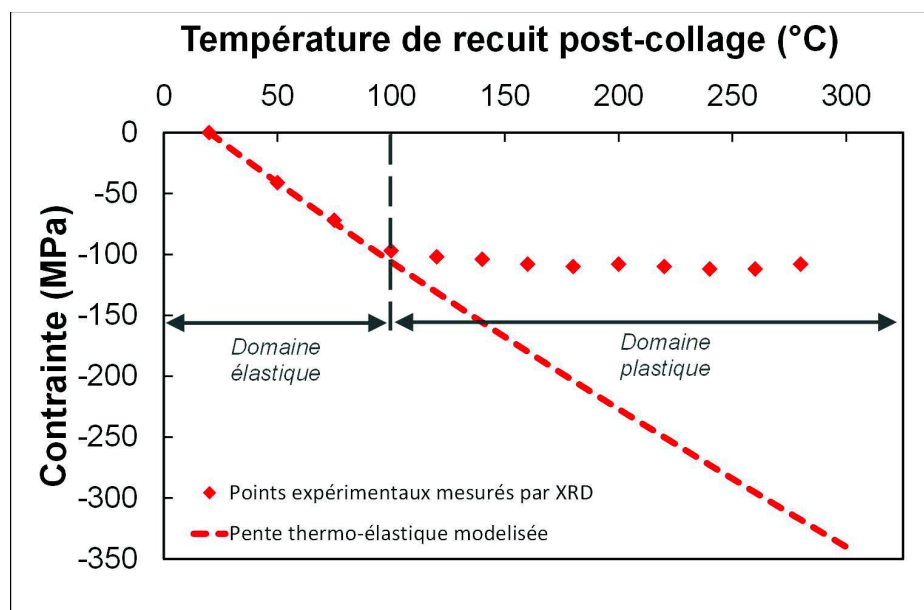


Fig. 4.20 – Évolution de la contrainte bi-axiale durant la phase de chauffage mesurée *in-situ* par DRX [7, chap 3]. La phase de déformation thermo-élastique déduite du modèle de Timoshenko est superposée aux valeurs expérimentales

Basé sur le modèle du substrat et des couches minces infinis développé par TIMOSHENKO [98], le calcul analytique de la contrainte thermo-élastique dans la couche de Cu a été mené (droite pointillée sur la figure 4.20). Les valeurs de modules de déformation biaxiaux utilisées dans la modélisation pour le Cu et le Si ont été fixées respectivement à 202 GPa et 186 GPa. Les valeurs de CTE utilisées à RT sont respectivement de 17.10^{-6} et $2,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le Cu et le Si. Leur évolution en température

ont été implémentées dans le modèle en accord avec les données de la littérature [56, 99]. Une très bonne corrélation avec les valeurs de contrainte mesurées (points sur la figure 4.20) est obtenue pendant le comportement élastique du Cu pour des températures inférieures à 100°C. La déformation plastique correspond à la déviation de la courbe mesurée avec la contrainte purement élastique modélisée.

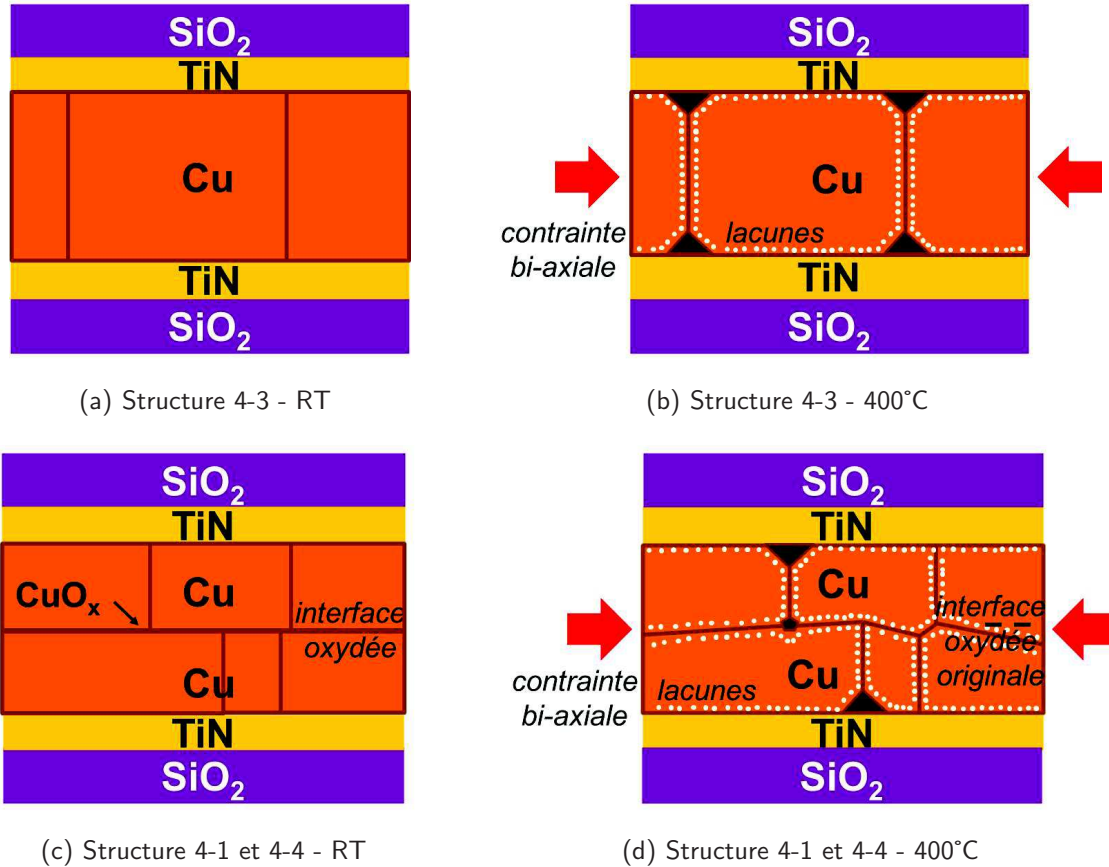


Fig. 4.21 – Représentation schématique du mécanisme de fluage proposé comme origine du phénomène de *voiding* dans les couches de collage des structures 4-1, 4-3 et 4-4

La déformation plastique subséquente aux contraintes subies par les couches de Cu dans les trois empilements semble jouer un rôle prédominant dans le phénomène de *voiding* observé après l'application de traitements thermiques post-collage. Inspirés par les travaux phénoménologiques menés sur les phénomènes de SIV, nous avons considéré un mécanisme de fluage comme étant à l'origine à l'apparition et la croissance de défauts dans les couches de collage Cu-Cu [84, 93]. La figure 4.21 présente schématiquement le mécanisme associé au phénomène de *voiding* dans chacune des trois configurations.

Lors de la déformation des couches, des lacunes vont être créées dans la structure, en particulier au niveau des joints de grains de la couche de Cu. La principale origine de la germination de ces défauts est l'accommodation de l'hétérogénéité de déformation entre les différents grains constitutifs de la couche de Cu [100]. Ces lacunes vont ensuite migrer dans la structure polycristalline afin de minimiser l'énergie totale du système. Les interfaces hétérogènes avec d'autres matériaux que le Cu vont alors constituer des sites privilégiés à l'accumulation de ces défauts atomiques.

La différence de propriétés mécaniques entre le Cu et son oxyde [15] peut expliquer la germination de *voids* au niveau de l'interface de collage dans la structure 4-1 et de remise à l'air dans la structure 4-4 au niveau des résidus d'oxyde de cuivre sous forme de nodules. D'une façon similaire, les couches de TiN de part et d'autre des couches de Cu ne sont pas plastiquement déformables dans la gamme de température considérée [101]. Cette différence de déformation couplée avec la présence de joints de grains (jouant le rôle de chemins privilégiés à la diffusion [102]) désignent les points triples des interfaces TiN/Cu comme des sites privilégiés à la germination des *voids* [103].

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer la différence de morphologie et de volume des *voids* selon leur localisation dans les structures. Dans le cas des *voids* triangulaires aux interfaces TiN/Cu, les lacunes ne s'accumulent que du côté de la couche de Cu et la présence du joint de grains vertical conduit à cette morphologie bien particulière. Ils participent vraisemblablement au retour à la forme d'équilibre de ces points triples. Dans le cas des *voids* lenticulaires, nous pouvons penser que la configuration symétrique et la forme des résidus d'oxyde servant d'amorce à l'accumulation lacunaire conduit à cette morphologie de défauts.

La différence de volume entre les interfaces de remise à l'air ou de collage originelle et les interfaces TiN/Cu (table 4.3 page 129) pourrait être expliquée par diffusion préférentielle à l'interface TiN/Cu en accord avec les résultats observés dans les tests de fiabilité de SIV ou EM [103].

Le mécanisme développé ici met en jeu des objets nanoscopiques diffusant sur des longueurs microscopiques dans les microstructures des couches de Cu encapsulées. Nous allons maintenant étudier en quoi ces problèmes de fiabilité peuvent impacter les propriétés des assemblages à l'échelle macroscopique. Nous allons tout particulièrement nous concentrer sur les effets que les *voids* peuvent provoquer sur la tenue mécanique des structures testée par la technique DCB.

Tenue mécanique des structures à interface de collage déportée

La tenue mécanique des structures 4-1, 4-3 et 4-4 a été appréciée par la technique DCB. Pour chacun des points présentés dans cette partie, quatre poutres ont été testées. L'ensemble des valeurs mesurées sont comprises dans une erreur relative de 15 % et montrent une grande reproductibilité. La figure 4.22 montre l'évolution de leur énergie de fracture G_c en fonction de la température de recuit post-collage (pour une durée constante de deux heures). Les interfaces d'ouverture des poutres après insertion de la lame sont également reportées sur ce même graphique et varient selon la température et les empilements.

Nous pouvons noter que les structures 4-3 et 4-4 ont le même comportement avec une ouverture à l'interface de collage originelle SiO₂-SiO₂ jusqu'à la température de 300°C accompagnée d'un renforcement de leur énergie de fracture en bon accord avec la littérature [104]. Leur tenue mécanique à 400°C diminue et la fracture initiée par l'insertion de la lame se propage à l'interface TiN/Cu. Selon les études antérieures [7, chap 3], ceci semble être lié à une dégradation mécanique de cette interface avec la température.

Pour la structure 4-1, les chemins de propagation de la fracture initiée à l'insertion de la lame sont en tous points identiques à ceux de la figure 4.4. Les différences entre les valeurs de G_c mesurées sur notre structure et celles rapportées en figure 4.4 peuvent être attribuées à la différence des techniques de dépôt employées dans l'obtention des couches de TiN et Cu. Ceci modifie certainement les propriétés dissipatives des couches et rend la comparaison des valeurs de G_c difficile au premier ordre [72].

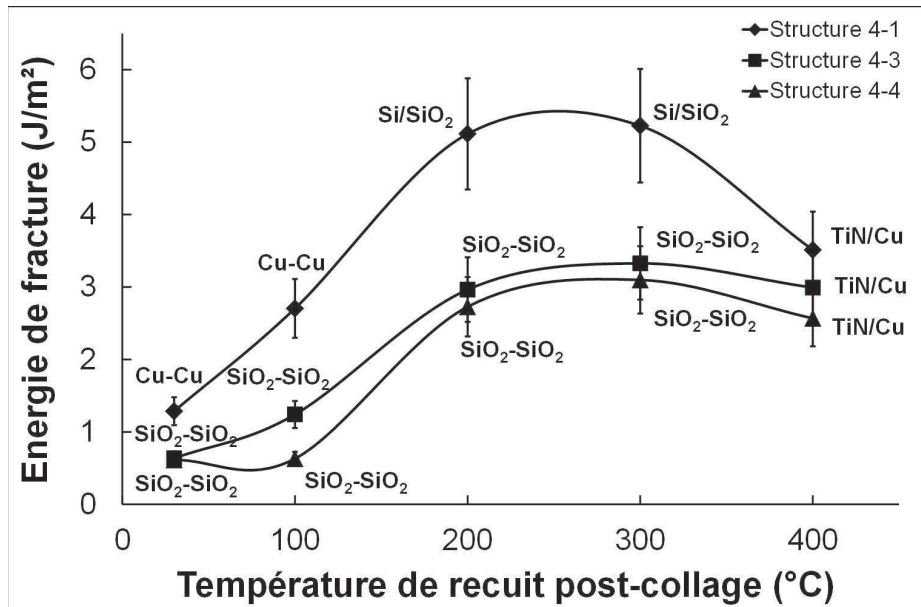


Fig. 4.22 – Évolution de l'énergie de fracture des structures 4-1, 4-3 et 4-4 en fonction de la température de recuit post-collage pour des durées fixées de 2 heures. Les faciès d'ouverture des poutres sont également reportés sur le graphique

De façon surprenante, l'ouverture des poutres des structures 4-3 et 4-4 recuites 2 heures à 400 °C à l'interface TiN/Cu ne se fait pas arbitrairement à l'interface supérieure ou inférieure (telles que définies en figure 4.18). En effet, des essais d'ouverture répétés sur une dizaine de poutres de chacune des deux structures révèlent que les interfaces inférieures pour la structure 4-3 et supérieures de la structure 4-4 constituent des chemins privilégiés de propagation de la fissure lors du test DCB. Si nous comparons ces résultats avec les projections X-Z obtenues par tomographie FIB pour ces deux structures (figures 4.18(b) et 4.18(c)), ces interfaces sont celles qui possèdent la plus grande densité surfacique de *voids*. Afin de vérifier notre hypothèse, nous avons étudié le comportement mécanique des structures 3-5 et 3-6 utilisées dans le chapitre 3 précédent.

Ouverture TiN/Cu de structures à taille de grains différentes

L'étude du comportement mécanique des structures 4-3 et 4-4 et spécifiquement de l'ouverture des poutres sur des interfaces TiN-Cu particulières après un recuit post-collage à 400°C, nous a conduit à explorer la tenue mécanique des structures 3-5 et 3-6 du chapitre 3 précédent (table 3.2 page 66) ⁷. Pour rappel, ces structures ont été créées tout spécialement afin d'obtenir des couches de Cu d'épaisseur équivalente (250 nm au final) mais comportant des grains de tailles différentes. Un facteur 3 existe entre les deux tailles des grains constituant les couches de collage de ces deux structures (figure 3.18).

Les énergies de fracture G_c des deux structures 3-5 et 3-6 recuites trente minutes post-collage à différentes températures entre 100 et 400°C ont été évaluées par la technique DCB (figure 4.23). Les interfaces d'ouverture ont également été reportées pour chaque point du graphique. Comme nous l'avons déjà montré dans le chapitre 3 partie 3.3.4 page 82, la tenue mécanique de la structure 3-5 à petits grains après un recuit post-collage à 100°C de trente minutes est la plus forte. Pour des températures supérieures, la tendance s'inverse et la structure 3-6 à gros grains présente l'énergie de

7. Ces résultats ont été publiés en partie dans [105]

fracture la plus élevée. En accord avec les résultats de la littérature [7, chap 3], les poutres s'ouvrent à l'interface Si-SiO₂ après application d'un recuit à 200°C. Une différence d'ouverture se produit à 300°C : la structure à petit grains s'ouvre à l'interface TiN/Cu alors que la fracture continue à se propager à l'interface Si-SiO₂ dans la structure à gros grains. Ceci semble montrer une dégradation mécanique de l'interface cuivre-barrière plus précoce dans le cadre de la structure 3-5. Un écart d'énergie G_c d'un facteur 5 est également mesuré entre les deux structures après le recuit post-collage à 400°C. Les deux empilements s'ouvrent à l'interface TiN/Cu pour cette température de recuit.

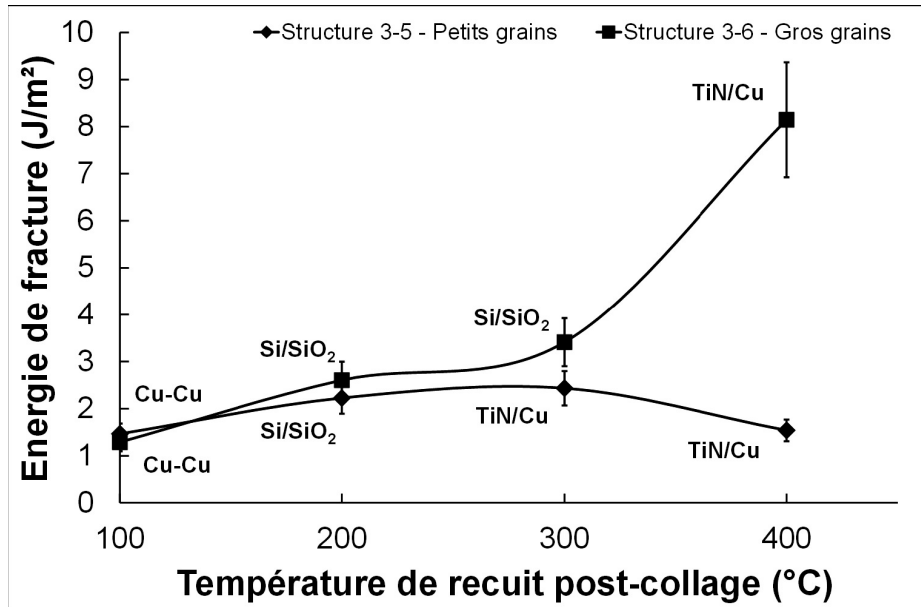


Fig. 4.23 – Évolution de l'énergie de fracture des structures 3-5 et 3-6 en fonction de la température de recuit post-collage pour des durées fixées de 30 minutes. Elles comportent respectivement des couches de Cu à petits grains et à gros grains. Les faciès d'ouverture des poutres sont également reportés sur le graphique

Afin d'expliquer cette différence d'énergie de fracture mesurée, nous avons observé les faciès de rupture des poutres après l'insertion de la lame par la technique MEB (figure 4.24). Seul le côté contenant les couches de Cu a été observé. Ceci donne des images très proches de ce que l'on peut obtenir par tomographie FIB selon la projection X-Z⁸. Cependant, la propagation de fracture peut déformer les parois des *voids* présents à cette interface. Un traitement d'image a été mis en œuvre pour caractériser les densités surfaciques et le rayon moyen des défauts présents à ces deux interfaces (table 4.4). L'interface d'ouverture TiN/Cu de la structure 3-5 montre une plus grande densité de défauts avec un rayon moyen plus petit. Puisque les joints de grains sont plus nombreux dans cette structure, ils constituent les chemins privilégiés pour diffusion dans les couches minces [102]. L'accumulation de lacunes suivant toujours les joints de grains (figure 4.24), les *voids* pendant la déformation plastique de la couche se répartissent de façon plus homogène à l'interface TiN/Cu ce qui diminue la tenue mécanique de l'assemblage en facilitant la propagation de fracture lors du test DCB.

L'étude de l'évolution morphologique des structures 4-1, 4-3 et 4-4 a permis de désigner les contraintes mécaniques subies par la couche de Cu encapsulée entre les deux substrats de Si comme étant la contribution majoritaire au phénomène de *voiding* observé dans nos couches de collage. Un mécanisme de formation de ces défauts inspiré du fluage métallurgique en température a également

8. La technique de tomographie FIB n'a pas été mise en œuvre sur ces deux structures

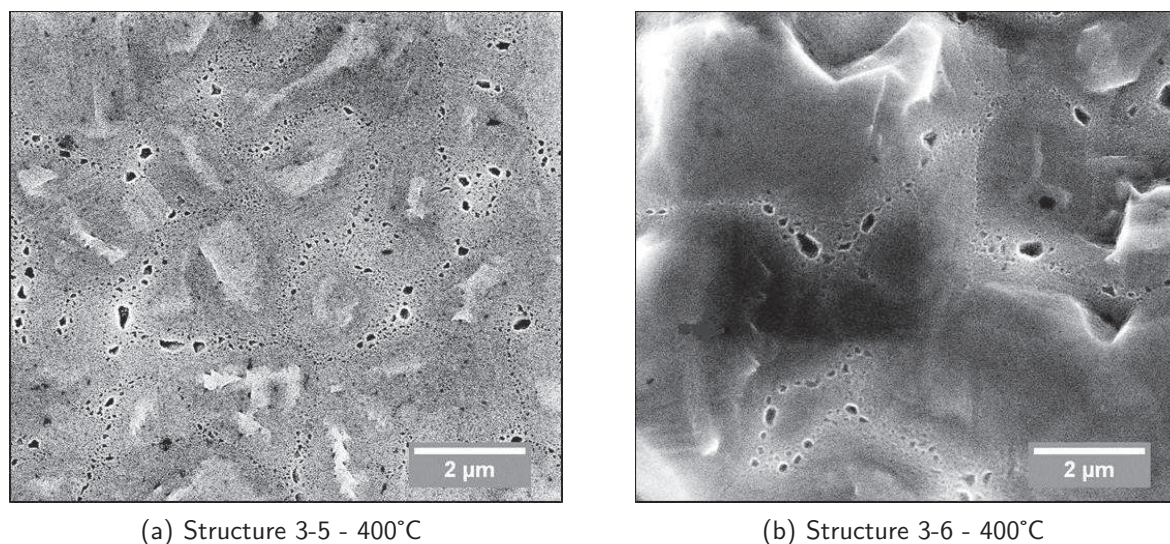


Fig. 4.24 – Observation MEB des surfaces de Cu après ouverture des poutres recuites trente minutes à 400°C à l'interface TiN/Cu (a) de la structure 3-5 (b) de la structure 3-6

	Structure 3-5	Structure 3-6
d_{surf}	4,20 μm^{-2}	0,97 μm^{-2}
$\langle R \rangle$	46 nm	103 nm

Tab. 4.4 – Valeurs statistiques des caractéristiques des *voids* issues du traitement d'image des clichés MEB de la figure 4.24

été proposé. Les différences de propriétés mécaniques entre les matériaux détermine la localisation des *voids* dans la structure polycristalline des couches de Cu. Ces phénomènes étant principalement diffusifs, ils sont naturellement très fortement impactés par la taille de grain. Une taille de grains élevée modifie la densité surfacique de défauts à l'interface TiN/Cu offrant de meilleures tenues mécaniques pour des températures de recuit de 400°C. Puisque les déformations mécanique des couches ont été mises en avant dans cette partie, nous allons chercher à influencer sur ce paramètre dans la partie 4.4.3 suivante afin d'accroître les phénomènes de *voiding* dans les structures.

4.4.3 | Effet d'un chargement mécanique extérieur

Nous avons vu dans la partie 4.1 que le collage assisté par TC permettait d'assembler des surfaces dont les valeurs de rugosité RMS pouvait atteindre des valeurs de plusieurs dizaines de nanomètres [51]. Les mécanismes d'adhésion et de fermeture de l'interface de collage dans ce procédé sont différents de ceux associés au collage de surfaces après activation CMP. C'est en effet la déformation plastique des aspérités des deux surfaces qui est motrice du scellement dans cette configuration [20, 40]. La partie 4.4.2 précédente a montré que les contraintes subies par les couches de Cu assemblées après activation CMP étaient la principale cause du phénomène de *voiding* observé. Nous pouvons nous demander comment une nouvelle source de déformation induite par l'application d'une pression uniaxiale va influencer les caractéristiques des défauts pour des températures de procédé supérieures à 300°C⁹.

9. Ces résultats ont été publiés en partie dans [106]

Cette partie sera consacrée à l'étude des phénomènes de *voiding* dans les couches de Cu collées par TC. Les évolutions morphologiques des structures 4-5, 4-6 et 4-7 (table 4.1 page 116) seront comparées pour des pressions nominales appliquées d'environ 3 MPa et des températures d'assemblage de 400°C. Une durée de recuit sous contrainte de deux heures a été spécialement choisie afin d'appliquer le même budget thermique que celui utilisé post-collage sur les structures obtenues en collage direct après activation CMP. Le but de cette étude est identique à celui de la partie 4.4.2 précédente et consiste à désigner les contributions prédominantes dans le phénomène de défautuosité observé. Pour cela, une quantification des volumes de défauts a été menée à partir des sections MEB X-Y des différents empilements¹⁰.

Rugosité des surfaces et déformation plastique d'aspérités

Puisque le procédé de collage direct après activation CMP est dépendant de l'adhésion des surfaces à RT, les valeurs de rugosité des surfaces de Cu assemblées par cette technique restent faibles (typiquement inférieures à 0,6 nm RMS). L'utilisation de la TC permet l'assemblage de surfaces dont les valeurs de rugosité sont de deux ordres de grandeur supérieures. La rugosité n'a pas été désignée comme une contribution prédominante dans le phénomène de *voiding* dans les structures collées après une activation CMP (partie 4.4.2). Cependant, l'utilisation de surfaces plus rugueuses et du procédé de TC pourrait remettre en cause le poids de cette contribution.

Afin d'évaluer cette hypothèse, les deux structures 4-5 et 4-6 ont été collées par TC avec des paramètres de procédé strictement identiques. Afin de comparer la défautuosité de ces couches par rapport au collage après activation CMP, la structure 4-1 sera notre référence tout au long de cette partie. Les valeurs de rugosité des surfaces avant assemblage sont très différentes. La structure 4-5 n'a subi aucune opération de polissage et présente des valeurs de rugosité RMS de 33 nm environ (figure 4.10(d)). Les structures 4-1 et 4-6 ont été polies par CMP et présentent de faibles valeurs de rugosité d'environ 0,5 nm RMS (figure 4.10(a)). Les structures 4-5 et 4-6 consistent donc en une TC respectivement sur surfaces de Cu rugueuses et lisses. En accord avec les résultats de la littérature [38, 51], les paramètres de TC sont adaptés afin d'obtenir une bonne qualité de collage à l'échelle du substrat (vérifiée en SAM).

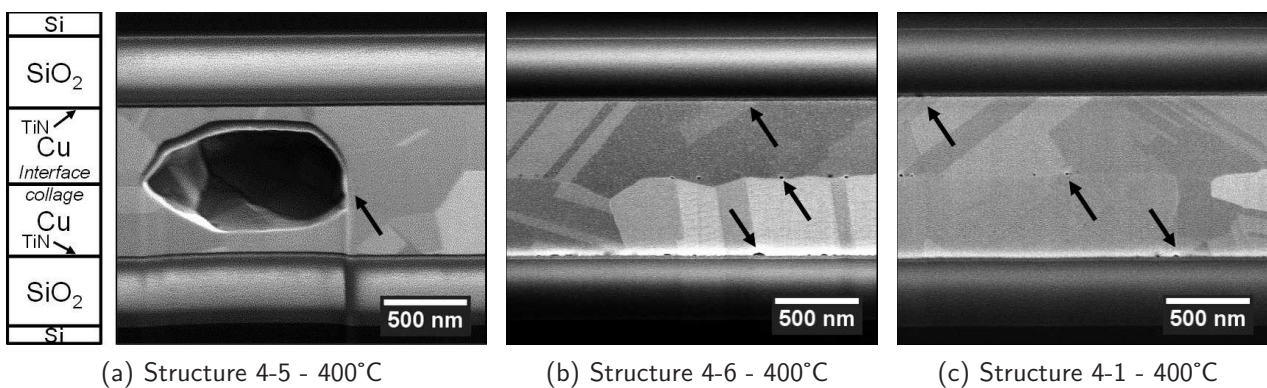


Fig. 4.25 – Coupes MEB après assemblage (a) par TC de la structure 4-5 (b) par TC de la structure 4-6 (c) après un recuit post-collage de deux heures à 400°C de la structure 4-1. Les flèches désignent les défauts au niveau de l'interface de collage et des interfaces TiN/Cu

10. La technique de tomographie FIB n'a pas été mise en œuvre sur ces trois structures

La figure 4.25 montre les coupes MEB obtenues après l'étape de TC pour les structures 4-5 et 4-6 et après un recuit post-collage de deux heures à 400°C pour la structure de référence 4-1. Une morphologie d'interface de collage dite en "zig-zag" est observée pour les trois structures en bon accord avec les études antérieures [21, 27, 51] et nos résultats précédents. La structure 4-5, consistant en l'assemblage par TC de surfaces rugueuses (figure 4.25(a)), montre des *voids* de volumes très importants avec des diamètres équivalents à l'épaisseur des couches collées. Les défauts de cette structure sont principalement localisés au niveau de l'interface de collage originelle. La figure 4.26 montre qu'une phase au contraste plus foncé est présente sur les bords de certains *voids* de cette même structure. Cette phase a été identifiée comme un mélange de Cu_2O et de CuO par l'utilisation de la technique EDX (résultats non montrés ici).

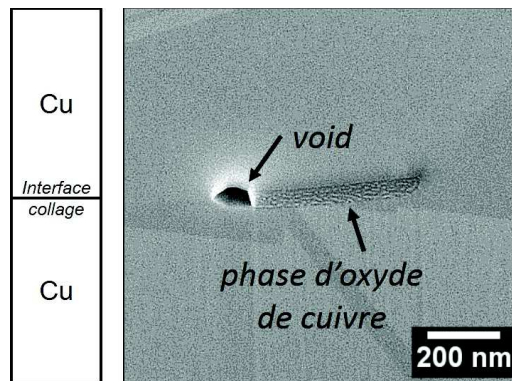


Fig. 4.26 – Coupes MEB à fort grandissement d'un void présent dans la structure 4-5 comportant une phase d'oxyde de cuivre au contraste plus sombre en bord de défaut

Les deux structures 4-6 et 4-1, présentant de faibles valeurs de rugosité avant collage et assemblées respectivement par TC et après activation CMP, montrent des *voids* dont la morphologie et la localisation sont très proches (figures 4.25(b) et 4.25(c)). L'application d'une pression uniaxiale ne semble pas modifier la morphologie des défauts présents dans les couches de Cu. Dans les deux cas, des *voids* sont observés au niveau de l'interface de collage originelle et aux interfaces avec la barrière TiN.

Les volumes de défautuosité ont été évalués pour les trois structures 4-5, 4-6 et 4-1 à partir de sections MEB de 40 μm de largeur. Les *voids* présents à l'interface de collage originelle et aux interfaces TiN/Cu ont respectivement été considérés comme des sphères et des cônes dans cette estimation volumique. La table 4.5 rassemble les différents volumes de défauts obtenus. L'ensemble des défauts observés dans la structure 4-5 représente un volume de trois ordres de grandeur supérieur à celui des structures 4-6 et 4-1. Cette différence semble ainsi montrer que la rugosité joue un rôle dans les phénomènes de *voiding* observés dans les couches assemblées par TC.

L'utilisation du procédé de TC sur des couches minces de Cu rugueuses est très similaire à l'assemblage de pièces par le procédé de *diffusion bonding* (voir chapitre 1). La littérature relative à cette technique rapporte que la présence de *voids* au niveau des interfaces de scellement résulte des volumes de vide piégés lors de la mise en contact des surfaces [79, 80]. Cependant, dans nos conditions expérimentales nous ne pouvons pas considérer cette contribution. Effectivement, des travaux antérieurs menés au laboratoire ont montré qu'une pression de 2,9 MPa appliquée à 250°C menait à la fermeture complète de l'interface de collage (figure 4.6(b)) [51]. Les valeurs de rugosité de surface mises en jeu dans ces études préliminaires étaient très similaires à celle de la structure 4-5 étudiée ici. La fermeture est attribuée à la déformation plastique des aspérités qui permet le rapprochement des surfaces mise

	Structure 4-5	Structure 4-6	Structure 4-1
Rugosité RMS	33 nm	0,5 nm	0,5 nm
V_{voids} à l'interface de collage	$6,17 \mu\text{m}^3$	$4,91.10^{-4} \mu\text{m}^3$	$4,64.10^{-4} \mu\text{m}^3$
V_{voids} aux interfaces TiN/Cu	$0 \mu\text{m}^3$	$4,86.10^{-3} \mu\text{m}^3$	$5,31.10^{-4} \mu\text{m}^3$
V_{voids} total	$6,17 \mu\text{m}^3$	$5,35.10^{-3} \mu\text{m}^3$	$1,24.10^{-3} \mu\text{m}^3$

Tab. 4.5 – Volume de *voids* évalués sur les sections MEB de $40 \mu\text{m}$ de largeur des structure 4-5, 4-6 et 4-1

sous pression uniaxiale [40, 54].

Puisque la contribution des vides piégés ne peut être transposée dans nos conditions de rugosités surfaciques et de pressions appliquées, nous allons considérer une autre hypothèse. La théorie du contact d'aspérités développée dans le cadre du collage direct de surfaces par GUI *et al.* [107] distingue deux types d'aire : A_n représentant la surface nominale du substrat et A_c représentant la surface réellement en contact à l'échelle de la rugosité. Si une force est appliquée de part et d'autre de l'assemblage, deux types de pression doivent également être distinguées. Puisque la pression est le rapport de la force appliquée sur la surface, nous avons donc P_n appliquée sur la surface nominale de l'assemblage (de l'ordre du mégapascal dans notre étude) et P_c réellement appliquée à l'échelle de la rugosité. Cette dernière grandeur a été estimée à plusieurs dizaines de gigapascal en hypothèse de contact élastique par MADE *et al.* dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres [108].

Si nous considérons les surfaces mises en regard dans les structures 4-5 et 4-6, la différence entre les valeurs de rugosité conduit à des aires de contact différentes : les surfaces les plus rugueuses auront une surface de contact plus petite que les surfaces lisses. Les pressions de contacts correspondantes suivent la tendance inverse et les aspérités des surfaces de la structure 4-5 subiront donc des pressions plus importantes que celles de la structure 4-6. Des pressions de contact plus élevées vont conduire à une déformation plastique des couches de collage plus élevée dans le cas de surfaces rugueuses [54].

Cette nouvelle source de déformation plastique peut s'ajouter à celle initiée par la différence de comportements thermo-mécaniques des couches constitutives de l'empilement (différences de CTE). De la même façon que dans la partie 4.4.2 précédente, un mécanisme basé sur le fluage métallurgique des couches de Cu peut être proposé dans la configuration de surfaces rugueuses assemblées par TC (figure 4.27). L'application de la pression uniaxiale conduit à la déformation plastique des aspérités ainsi que d'une partie de la couche de collage (figures 4.27(a) et 4.27(b)). Cette déformation s'accompagne de la création de défauts lacunaires notamment au niveau des joints de grain accommodant ainsi l'hétérogénéité de déformations entre les différents grains constitutifs de la couche [100]. Suivant des mécanismes de diffusion lacunaire motivés par des gradients de contraintes, ces lacunes vont s'accumuler en différents sites des couches de Cu (figure 4.27(c)). Les gradients de contraintes peuvent avoir deux

origines différentes :

- La différence de propriétés thermo-mécaniques entre le Cu et sa barrière [101] ou son oxyde [15]. Ceci conduit à la germination de *voids* à ces interfaces en bon accord avec la section MEB présentée en figure 4.26. Des expérimentations supplémentaires réalisées sur de couches d'Au rugueuses assemblées par TC ont également montré des volumes de défautuosité proches de ceux observés dans le cas de collage Cu-Cu (résultats détaillés dans [106]). Ceci reflète l'impact des adsorbats carbonés, présents sur les surfaces de Au, sur la nucléation des *voids* au sein des couches.
- La déformation plastique extrême aux environs de l'interface de collage. Ce gradient de déformation pousserait alors les lacunes à s'accumuler préférentiellement au niveau de l'interface de collage dans le cas d'assemblage par TC (figure 4.27(d)).

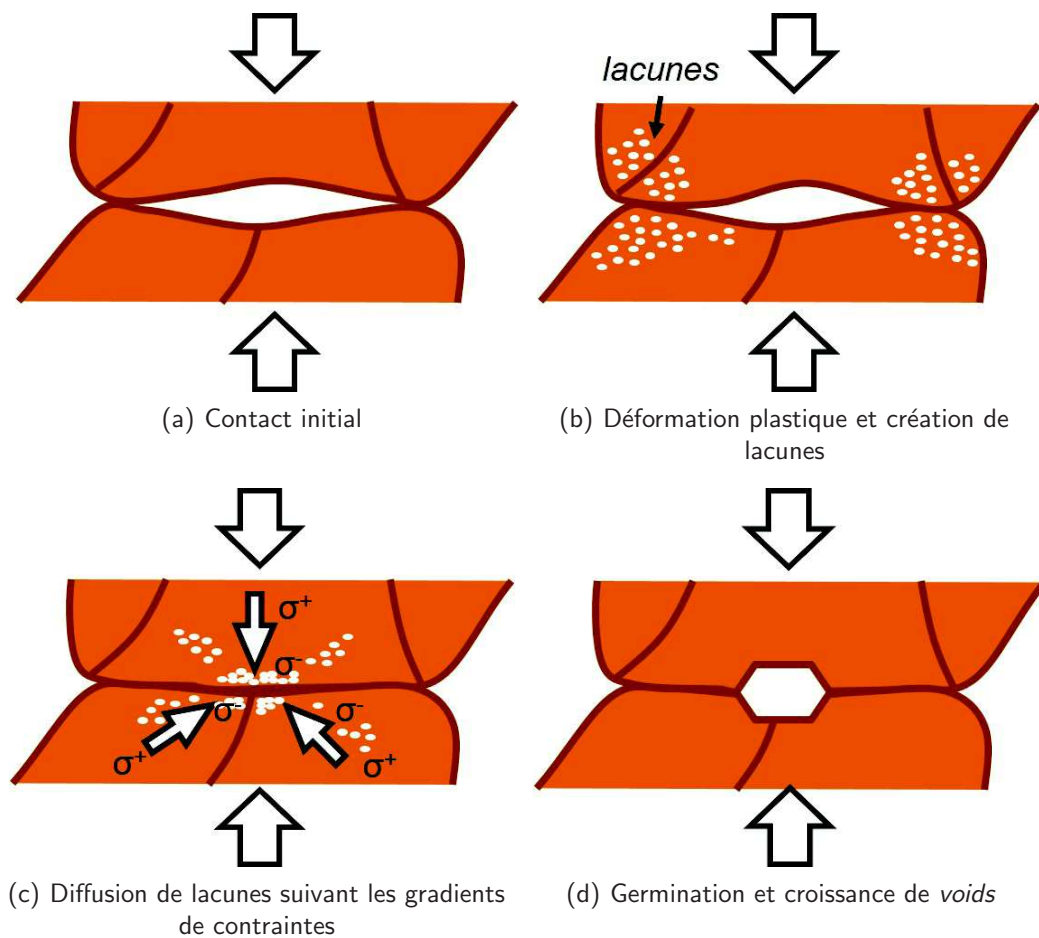


Fig. 4.27 – Représentation schématique du mécanisme de fluage adapté pour le cas des couches de Cu assemblées par TC

La différence de volume de *voids* entre la structure 4-5 et 4-6 peut ainsi s'expliquer. A force constante, de fortes valeurs de rugosité surfaciques conduisent à de plus fortes déformations plastiques, à la génération de plus de lacunes et donc à un volume de défautuosité plus important. Un facteur 5 peut également être relevé dans la table 4.5 entre les structures 4-6 et 4-1. Ainsi à rugosité constante, l'ajout de la pression uniaxiale du procédé de TC contribue à déformer les aspérités de faibles hauteurs et conduit à un volume de *voids* supérieur comparé à celui de la structure 4-1 collée après activation

CMP et ne subissant que les contraintes bi-axiales.

TC et nature des substrats à assembler

Deux types de contributions ont été désignées comme prédominantes dans les phénomènes de *voiding* observés dans les couches de Cu :

- Les contraintes bi-axiales engendrées par la différence de CTE des matériaux constituant l'empilement.
- La déformation plastique des aspérités des surfaces de Cu sous la pression uniaxiale du procédé de TC.

L'impact de ces deux phénomènes sur la défectuosité observée dans les couches de Cu assemblées par TC va être évalué par la comparaison des structures 4-5 et 4-7.

La structure 4-7 consiste au dépôt d'une couche de Cu directement sur un substrat de Cu commercial. Nous faisons l'hypothèse que le substrat et la couche se déforment de la même façon en température. L'ajout d'un budget thermique à cette structure ne créerait donc pas de contraintes bi-axiales dans le système. Les valeurs de rugosité de sa surface sont élevées mais restent un ordre de grandeur inférieures à celles de la structure 4-5 (figures 4.10(d) et 4.10(e) page 114). Les paramètres de TC ont été adaptés pour la configuration des substrats de 100 mm mais restent similaires à ceux de la structure 4-5. La qualité du collage à l'échelle du substrat évaluée par la technique SAM est satisfaisante sans défaut visible après assemblage.

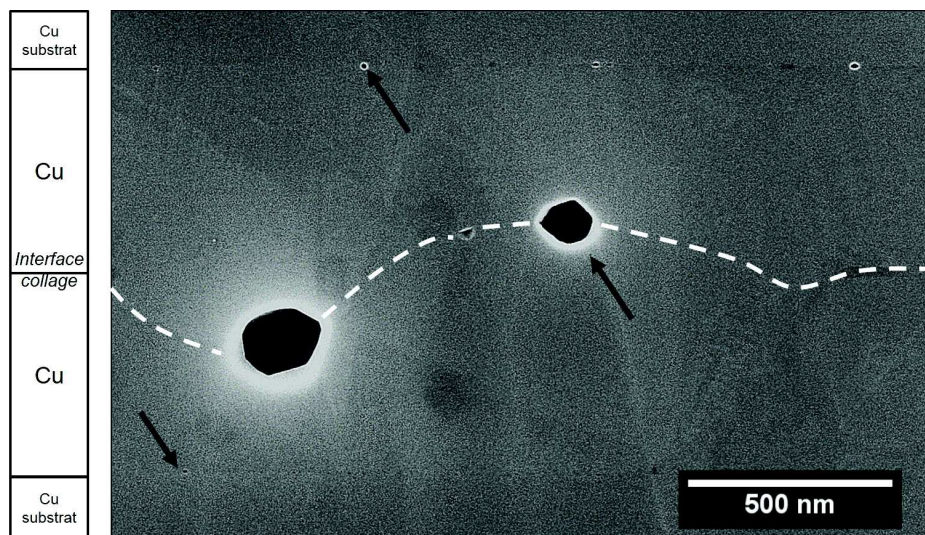


Fig. 4.28 – Coupe MEB de la structure 4-7 après scellement par TC. Les flèches désignent les *voids* aux différentes interfaces de l'empilement. La ligne pointillée repère l'interface de collage avec une morphologie dite en "zig-zag"

La figure 4.28 montre la coupe MEB de la structure 4-7 après scellement par TC. Des *voids* sont présents au niveau de l'interface de collage avec un diamètre maximal d'environ un cinquième de l'épaisseur des couches de Cu collées. De plus petits défauts de quelques dizaines de nanomètres sont également détectés au niveau des interfaces entre les couches minces et les substrats de Cu. Aucun

nettoyage n'ayant été réalisé sur les substrats avant dépôt de la couche, des résidus d'oxyde de cuivre ont pu provoquer ce type de défautuosité.

Respectant les mêmes règles que précédemment, le volume total de *voids* a été évalué à environ $0,17 \mu\text{m}^3$ à partir d'une section MEB d'une largeur de $40 \mu\text{m}$ (à comparer aux $6,17 \mu\text{m}^3$ de la structure 4-5). Le volume résultant de *voids* dans cette structure provient uniquement de la pression uniaxiale du procédé de TC appliqué sur ses surfaces rugueuses. Cette contribution apparaît donc comme prédominante vis-à-vis des contraintes bi-axiales existantes dans les empilements aux substrats Si. La différence d'un ordre de grandeur entre les deux volumes peut être expliquée par la différence de rugosité initiale entre les deux structures avant assemblage.

Le dépôt de Cu sur substrat Cu a permis d'éliminer la contribution résultante de la différence de CTE dans les structures assemblées par TC. Sur cette même idée, le comportement morphologique de multicouches déposées sur substrats Si ou Cu va maintenant être étudié.

4.4.4 | Influence du substrat sur le phénomène de *voiding* en environnement encapsulé

La littérature relative aux phénomènes de SIV rapporte l'utilisation de structures d'étude en configuration de mono-substrat. Les couches de diélectriques, de barrières nitrurées et de Cu sont successivement déposées sur un substrat de Si et encapsulées par une couche de SiN supérieure. C'est dans cette configuration "pleine plaque" que GAN *et al.* ont rapporté l'apparition de *voids* lors de recuits à 400°C . Ces défauts avaient une morphologie très similaire à ce que nous observons dans les couches de collage et étaient principalement situés à l'interface SiN/Cu [93, chap 5].

Inspirés par ces observations, nous avons cherché à déterminer si l'utilisation de substrats de Cu commerciaux pouvaient limiter les phénomènes de *voiding* dans les couches de Cu encapsulées en configuration de mono-substrat. C'est dans ce but précis que les structures 4-8 et 4-9 ont été imaginées (table 4.1 page 116). L'empilement de couches déposées est représentatif des structures collées avec une alternance de couches $\text{SiO}_2/\text{TiN}/\text{Cu}/\text{TiN}/\text{SiO}_2$. Le bi-couche TiN/SiO₂ supérieur sert alors de couche d'encapsulation à nos structures.

La figure 4.29 montre les coupes MEB¹¹ réalisées sur ces multicouches déposés sur substrats Si ou Cu et recuits après dépôt sous atmosphère inerte à 400°C pendant des durées de deux et cinquante heures. L'application du recuit *backside* entre les étapes de dépôt de la couche de Cu et de la deuxième couche de TiN a permis la croissance de grains avec des tailles de grains de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de Cu. Contrairement à ce qui était attendu [7, chap 3], aucun *void* n'est repéré dans les deux empilements après un recuit à 400°C de deux heures sur la largeur de la section MEB de $40 \mu\text{m}$ réalisée (figures 4.29(a) et 4.29(b)). Il est intéressant de constater que la configuration de mono-substrat sur substrat Si ne comporte aucun défaut alors que la configuration de collage équivalente (structure 4-3 à interface de collage déportée) présente des *voids* aux deux interfaces TiN/Cu pour un budget thermique équivalent (figure 4.18(b)). Il semblerait que la configuration symétrique comportant deux substrats collés soit plus propice à l'apparition de *voids* sur les durées de deux heures considérées.

La durée de recuit a ensuite été augmentée à cinquante heures. Puisque les *voids* sont la résultante de la diffusion lacunaire dans les structures, l'augmentation de la durée doit favoriser la germination et

11. La technique de tomographie FIB n'a pas été mise en œuvre sur ces deux structures

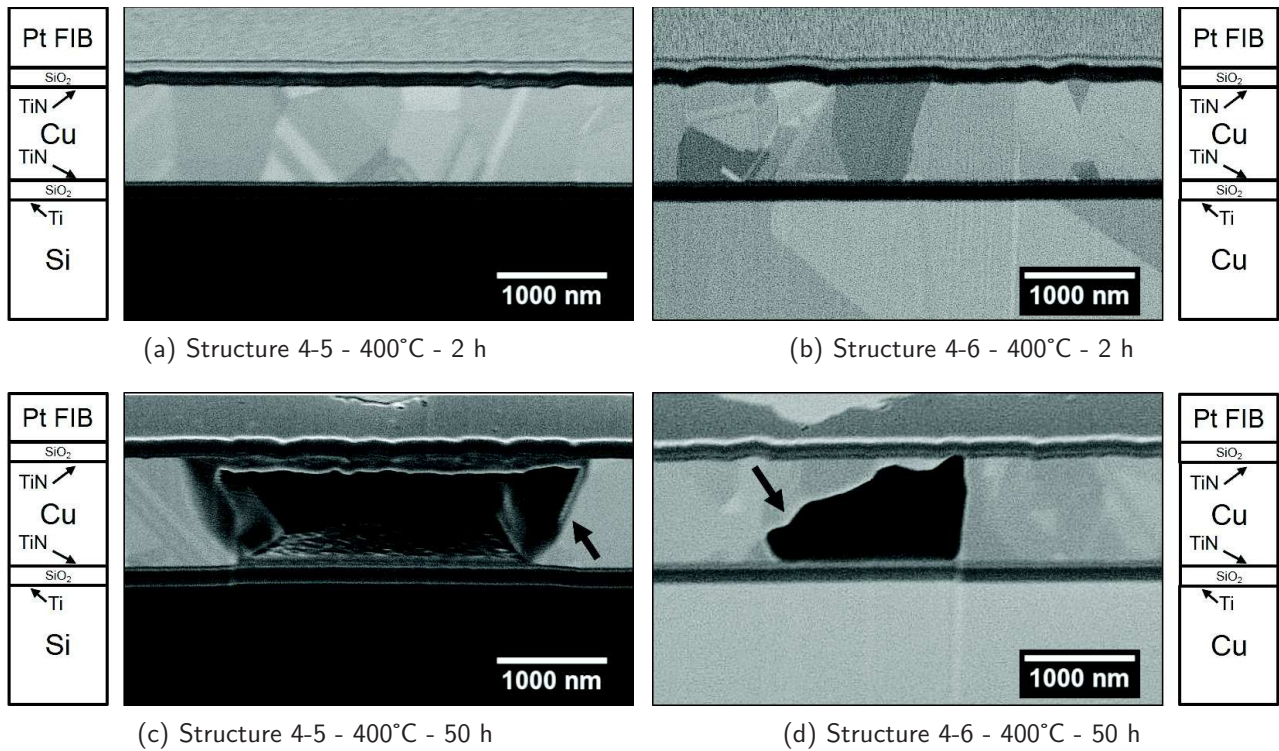


Fig. 4.29 – Coupes MEB des structures 4-8 et 4-9 après application d'un recuit à 400°C pendant des durées de deux et cinquante heures. La couche supérieure correspond au dépôt de Pt utilisé lors de la préparation de la coupe par la technique FIB.

la croissance de ces défauts. En effet, des *voids* de diamètre équivalent à l'épaisseur de la couche sont observés pour les deux structures après ce traitement thermique (figures 4.29(c) et 4.29(d)). Ce résultat est étonnant puisque la structure 4-9 avait été conçue pour ne subir aucune contrainte bi-axiale durant le recuit à 400°C. Deux principales hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la présence de ces défauts dans ces structures :

1. Le traitement extrême de cinquante heures à 400°C n'a jamais été testé en configuration de collage ou en configuration de surface libre. Au vue de ces budget thermiques conséquents, l'hypothèse du démouillage peut être à nouveau à considérer.
2. Une dernière contribution au phénomène de *voiding* doit être considérée. Effectivement, nous pouvons penser que des lacunes peuvent être d'ores et déjà présentes dans les couches de Cu avant assemblage malgré l'application du recuit *backside* [109]. Cette hypothèse est encore en cours d'étude par la mise en place de la caractérisation par annihilation de positons afin de caractériser le comportement lacunaire des couches de Cu (en collaboration avec le *CNRS-CEMTHI* d'Orléans).
3. La contribution des couches minces de SiO₂, Ti et TiN n'est pas négligeable et induit elle-aussi des contraintes bi-axiales dans la couche de Cu encapsulée.

L'étude des évolutions morphologiques des structures d'étude développées dans les parties précédentes a permis l'extraction des facteurs dominants dans les phénomènes de *voiding* apparaissant dans

les couches de collage avec l'application de budgets thermiques à des températures supérieures à 300°C. La tenue mécanique des structures est également impactée par la taille de grains des couches du fait de la présence de défauts à l'interface TiN/Cu. A partir de ces deux observations et en réponse aux besoins actuels de la microélectronique en terme de procédé, un procédé de démontage thermique a été développé¹².

4.5 | Conclusions

Ce chapitre était consacré à l'étude des phénomènes diffusifs et des évolutions morphologiques des couches de Cu assemblées selon deux procédés de collage différents. Les mécanismes pré-établis dans la littérature font référence à des phénomènes de gestion de l'oxyde de cuivre interfacial dans la structure puis de croissance de grains verticale scellant de façon irréversible le collage. Cependant, ces phénomènes sont également accompagnés de problèmes de *voiding* qui apparaissent dans les empilements à diverses interfaces.

Il est ainsi apparu que les mécanismes de scellement de l'interface de collage pouvaient être décalés en température par l'utilisation de couches de Cu dont la densité de joints de grains est très élevée. Les phénomènes de fermeture étant majoritairement diffusifs, les joints de grains jouent le rôle de chemin de diffusion et abaissent les énergies d'activation nécessaires à l'obtention d'un assemblage conducteur.

L'utilisation du procédé de collage après activation CMP conduit à la formation de *voids* au niveau de l'interface de collage originelle et au niveau des interfaces TiN/Cu. L'utilisation de structures dédiées a permis de mettre en évidence que les contraintes bi-axiales induites par l'application de budgets thermiques post-collage étaient la contribution dominante du problème de fiabilité observé. Une relaxation des déformations plastiques des couches de collage par fluage a été avancée comme mécanisme associé à la formation des défauts.

L'ajout d'un chargement mécanique extérieur au système par l'utilisation du procédé de TC contribue également à cette défectuosité. En particulier dans le cas de surfaces rugueuses, la déformation plastique des aspérités participe elle-aussi à la relaxation par fluage des couches de Cu collées et donc à la germination et la croissance de défauts de taille supérieure.

La localisation des défauts dans les structures est liée aux différences de comportements thermo-mécaniques des matériaux en interaction avec le Cu dans les empilements : CuO_x et TiN. Plus spécifiquement, il a été vu que la répartition des défauts au niveau de l'interface TiN/Cu avait des conséquences sur la tenue mécanique des empilements.

Le Cu a été au centre des études des deux derniers chapitres. Nous avons vu que le renforcement mécanique de l'interface de collage par oxydation métallique de RT à 100°C et les évolutions morphologiques des couches collées de 100 à 400°C étaient associés à des phénomènes diffusifs se déroulant dans les microstructures.

L'utilisation de couches de métaux réfractaires en environnement de collage pose des problèmes pour activer les phénomènes diffusifs nécessaires au scellement de l'interface de collage. En effet, les phénomènes que nous avons étudié dans les couches de Cu sont activés à plus haute température pour

12. Ces développements ont fait l'objet d'un dépôt de brevet français [110]

ces métaux. C'est pourquoi des approches de collage différentes ont été développées dans ce cadre et seront explicitées dans le chapitre 5 suivant.

BILAN

Dans le cadre du collage de couches de Cu, le scellement de l'interface est dépendant de divers mécanismes de gestion de l'oxyde interfacial piégé et de croissance de grains verticale activés en température. Ces mécanismes étant associés à des phénomènes diffusifs, ils sont grandement facilités par l'augmentation de la densité de joints de grains dans les couches de Cu. Des problèmes de fiabilité apparaissent également avec l'application de recuits à des températures supérieures à 300°C. Le fluage métallurgique est le principal moteur de cette défectuosité. Deux principales causes liées au procédé de collage ont été identifiées : la différence de dilatation thermique entre le substrat et les couches minces métalliques encapsulées et l'application d'une pression uniaxiale lors de l'utilisation du procédé de TC.

Bibliographie

- [1] S. SEDKY, A. WITVROUW, H. BENDER et K. BAERT, « Experimental determination of the maximum post-process annealing temperature for standard CMOS wafers », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 48, p. 377–385, 2001. 100
- [2] H. TAKEUCHI, A. WUNG, X. SUN, R. HOWE et T.-J. KING, « Thermal budget limits of quarter-micrometer foundry CMOS for post-processing MEMS devices », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 52, p. 2081–2086, 2005. 100
- [3] F. RIEUTORD, J. EYMERY, F. FOURNEL, D. BUTTARD, R. OESER, O. PLANTEVIN, H. MORICEAU et B. ASPAR, « High-energy X-Ray Reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding », *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 125408, 2001. 100
- [4] H. MORICEAU, F. RIEUTORD, F. FOURNEL, L. DI CIOCCIO, C. MOULET, L. LIBRALESSO, P. GUEGUEN, R. TAIBI et C. DEGUET, « Low temperature direct bonding : An attractive technique for heterostructures build-up », *Microelectronics Reliability*, vol. 52, no. 2, p. 331–341, 2012. 101, 106, 112
- [5] P. GUEGUEN, L. DI CIOCCIO, P. MORFOULI, M. ZUSSY, J. DECHAMP, L. BALLY et L. CLAVELIER, « Copper direct bonding : An innovative 3D interconnect », in *the 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, p. 878 –883, 2010. 101
- [6] Y. BEILLARD, S. MOREAU, L. DI CIOCCIO, P. COUDRAIN, G. ROMANO, A. NOWODZINSKI, F. AUSSENAC, P. J. JOUNEAU, E. ROLLAND et T. SIGNAMARCHEIX, « Advances Toward Reliable High Density Cu–Cu Interconnects by Cu–SiO₂ Direct Hybrid Bonding », IEEE, Cork, Ireland, 2014. 101, 110
- [7] F. BAUDIN, *Contribution à l'étude des phénomènes mis en jeu par le collage direct à basse température de couches et oxydes métalliques*. PhD Thesis, Grenoble, 2013. 101, 102, 103, 105, 109, 110, 117, 120, 123, 127, 130, 131, 133, 135, 142
- [8] H. WIEDER et A. W. CZANDERNA, « The oxidation of copper films to CuO_{0.67} », *J. Phys. Chem.*, vol. 66, no. 5, p. 816–821, 1962. 101
- [9] M. LENGLET, K. KARTOUNI, J. MACHEFERT, J. CLAUDE, P. STEINMETZ, E. BEAUPREZ, J. HEINRICH et N. CELATI, « Low temperature oxidation of copper : The formation of CuO », *Materials Research Bulletin*, vol. 30, no. 4, p. 393–403, 1995.
- [10] D. COCKE, G. CHUAH, N. KRUSE et J. BLOCK, « Copper oxidation and surface copper oxide stability investigated by pulsed field desorption mass spectrometry », *Applied Surface Science*, vol. 84, no. 2, p. 153–161, 1995. 101, 123
- [11] « Cuprous oxide (Cu₂O) crystal structure, lattice parameters », in *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I* (O. MADELUNG et M. SCHULZ, éd.), no. 41C de Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, p. 1–3, Springer Berlin Heidelberg, 1998. 101, 123
- [12] « Cupric oxide (CuO) crystal structure, lattice parameters », in *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I* (O. MADELUNG et M. SCHULZ, éd.), no. 41C de Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, p. 1–3, Springer Berlin Heidelberg, 1998. 101, 123
- [13] Y. TAKAHASHI, T. NAKAMURA et K. NISHIGUCHI, « Dissolution process of surface oxide film during diffusion bonding of metals », *J Mater Sci*, vol. 27, p. 485–498, 1992. 102, 122

- [14] Z. A. MUNIR, « Analytical treatment of the role of surface oxide layers in the sintering of metals », *J Mater Sci*, vol. 14, p. 2733–2740, 1979. 102
- [15] H. A. MOHAMED et J. WASHBURN, « Mechanism of Solid State Pressure Welding », *Weld. J.*, 1975. 102, 107, 133, 140
- [16] L. DI CIOCCIO, P. GUEGUEN, R. TAIBI, D. LANDRU, G. GAUDIN, C. CHAPPAZ, F. RIEUTORD, F. d. CRECY, I. RADU, L. L. CHAPELON et L. CLAVELIER, « An Overview of Patterned Metal/Dielectric Surface Bonding : Mechanism, Alignment and Characterization », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, p. P81–P86, 2011. 102, 119, 124
- [17] L. DI CIOCCIO, R. TAIBI, C. CHAPPAZ, S. MOREAU, L. CHAPELON et T. SIGNAMARCHEIX, « 200°C direct bonding copper interconnects : Electrical results and reliability », in *3D Systems Integration Conference (3DIC)*, p. 1–4, 2011. 102
- [18] R. TAIBI, L. DI CIOCCIO, C. CHAPPAZ, L.-L. CHAPELON, P. GUEGUEN, J. DECHAMP, R. FORTUNIER et L. CLAVELIER, « Full characterization of Cu/Cu direct bonding for 3d integration », in *the 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, p. 219–225, 2010. 102, 103
- [19] F. FOURNEL, L. CONTINNI, C. MORALES, J. DA FONSECA, H. MORICEAU, F. RIEUTORD, A. BARTHELEMY et I. RADU, « Measurement of bonding energy in an anhydrous nitrogen atmosphere and its application to silicon direct bonding technology », *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 104907, 2012. 103, 104, 120
- [20] R. TADEPALLI, *Characterization and requirements for Cu-Cu bonds for three-dimensional integrated circuits*. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2007. 103, 106, 107, 136
- [21] K. N. CHEN, A. FAN et R. REIF, « Interfacial morphologies and possible mechanisms of copper wafer bonding », *Journal of Materials Science*, vol. 37, p. 3441–3446, 2002. 104, 138
- [22] F. J. HUMPHREYS et M. HATHERLY, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier, 2004. 104
- [23] J. M. E. HARPER et K. P. RODBELL, « Microstructure control in semiconductor metallization », *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 15, p. 763–779, 1997. 104
- [24] E. M. ZIELINSKI, R. P. VINCI et J. C. BRAVMAN, « The Influence of Strain Energy Minimization on Abnormal Grain Growth in Copper Thin Films », in *MRS Online Proceedings Library*, vol. 391, 1995.
- [25] C. V. THOMPSON, « Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films », *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, no. 1, p. 159–190, 2000. 104
- [26] K. N. CHEN, A. FAN, C. S. TAN, R. REIF et C. Y. WEN, « Microstructure evolution and abnormal grain growth during copper wafer bonding », *Applied Physics Letters*, vol. 81, p. 3774–3776, nov. 2002. 104
- [27] M. MARTINEZ, M. LEGROS, T. SIGNAMARCHEIX, L. BALLY, S. VERRUN, L. DI CIOCCIO et C. DEGUET, « Mechanisms of copper direct bonding observed by in-situ and quantitative transmission electron microscopy », *Thin Solid Films*, vol. 530, p. 96–99, 2013. 104, 122, 138

- [28] C. V. THOMPSON et R. CAREL, « Stress and grain growth in thin films », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 44, no. 5, p. 657–673, 1996. 104, 111, 127
- [29] C. V. THOMPSON, « Texture evolution during grain growth in polycrystalline films », *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 28, p. 167–172, 1993. 104
- [30] A. F. MAYADAS et M. SHATZKES, « Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films : the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 1, p. 1382–1389, 1970. 104
- [31] C. CAYRON et S. MAITREJEAN, « Procédé de creation d’une zone cristalline de metal, notamment dans un circuit intégré », 2012. Brevet français. 104
- [32] Y.-S. TANG, Y.-J. CHANG et K.-N. CHEN, « Wafer-level Cu–Cu bonding technology », *Microelectronics Reliability*, vol. 52, no. 2, p. 312–320, 2012. 105
- [33] K. N. TU, « Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects », *Journal of Applied Physics*, vol. 94, p. 5451–5473, 2003. 105
- [34] R. TAIBI, L. DI CIOCCIO, C. CHAPPAZ, M. FRANCOU, J. DECHAMP, P. LARRE, S. MOREAU, L.-L. CHAPELON et R. FORTUNIER, « Investigation of stress induced voiding and electromigration phenomena on direct copper bonding interconnects for 3d integration », in *Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 6.5.1 –6.5.4, 2011. 105, 108
- [35] P. GUEGUEN, L. DI CIOCCIO, M. RIVOIRE, D. SCEVOLA, M. ZUSSY, A. M. CHARVET, L. BALLY, D. LAFOND et L. CLAVELIER, « Copper direct bonding for 3d integration », in *International Interconnect Technology Conference (IITC)*, p. 61–63, 2008. 106
- [36] Y. A. LI, R. W. BOWER et I. BENCUYA, « Low Temperature Copper to Copper Direct Bonding », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. Part 2, No. 9A/B, p. L1068–L1069, 1998. 106
- [37] K. N. CHEN, A. FAN, C. S. TAN et R. REIF, « Temperature and duration effects on microstructure evolution during copper wafer bonding », *Journal of Elec Materi*, vol. 32, p. 1371–1374, 2003. 106
- [38] B. REBHAN, S. TOLLABIMAZRAEHNO, G. HESSER et V. DRAGOI, « Analytical methods used for low temperature Cu–Cu wafer bonding process evaluation », *Microsyst Technol*, p. 1–11, 2015. 106, 137
- [39] C. S. TAN, K. N. CHEN, A. FAN et R. REIF, « The effect of forming gas anneal on the oxygen content in bonded copper layer », *Journal of Elec Materi*, vol. 34, p. 1598–1602, 2005. 106
- [40] H. L. LEONG, *Quantitative analysis of the mechanical and electrical properties of Cu-Cu bonds for three-dimensional integrated circuits (3D ICs)*. PhD Thesis, Nanyang Technological University, Singapour, 2008. 106, 107, 136, 139
- [41] L. PENG, D. F. LIM, L. ZHANG, H. Y. LI et C. S. TAN, « Effect of Prebonding Anneal on the Microstructure Evolution and Cu–Cu Diffusion Bonding Quality for Three-Dimensional Integration », *Journal of Elec Materi*, vol. 41, p. 2567–2572, 2012.
- [42] C. M. LIU, H. W. LIN, Y. C. CHU, C. CHEN, D. R. LYU, K. N. CHEN et K. N. TU, « Low temperature direct copper to copper bonding enabled by creep on highly (111) oriented Cu surfaces », *Scripta Materialia*, vol. 78–79, p. 65–68, 2014. 106

- [43] L. PENG, H. LI, D. F. LIM, S. GAO et C. S. TAN, « High-Density 3-D Interconnect of Cu : Cu Contacts With Enhanced Contact Resistance by Self-Assembled Monolayer (SAM) Passivation », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 58, p. 2500–2506, 2011. 106
- [44] X. ANG, J. WEI et C. WONG, « Ambient Copper-Copper Thermocompression Bonding using Self Assembled Monolayers », *MRS Proceedings*, vol. 1112, 2007.
- [45] C. S. TAN, D. F. LIM, S. G. SINGH, S. K. GOULET et M. BERGKVIST, « Cu–Cu diffusion bonding enhancement at low temperature by surface passivation using self-assembled monolayer of alkane-thiol », *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 192108–192108–3, 2009.
- [46] J.-W. KIM, M.-H. JEONG et Y.-B. PARK, « Effect of HF & H₂SO₄ pretreatment on interfacial adhesion energy of Cu–Cu direct bonds », *Microelectronic Engineering*, vol. 89, p. 42–45, 2012.
- [47] E.-J. JANG, S. HYUN, H.-J. LEE et Y.-B. PARK, « Effect of Wet Pretreatment on Interfacial Adhesion Energy of Cu-Cu Thermocompression Bond for 3D IC Packages », *Journal of Elec Materi*, vol. 38, p. 2449–2454, 2009.
- [48] M. PARK, S. BAEK, S. KIM et S. E. KIM, « Argon plasma treatment on Cu surface for Cu bonding in 3D integration and their characteristics », *Applied Surface Science*, vol. 324, p. 168–173, 2015. 106
- [49] F. RIEUTORD, H. MORICEAU, R. BENEYTON, L. CAPELLO, C. MORALES et A.-M. CHARVET, « Rough Surface Adhesion Mechanisms for Wafer Bonding », *ECS Trans.*, vol. 3, p. 205–215, 2006. 106
- [50] F. RIEUTORD, C. RAUER et H. MORICEAU, « Interfacial closure of contacting surfaces », *EPL*, vol. 107, p. 34003, 2014. 106
- [51] P. GONDCHARTON, F. BAUDIN, L. BENAÏSSA et B. IMBERT, « Mechanisms overview of Thermo-compression Process for Copper Metal Bonding », *MRS Proceedings*, vol. 1559, 2013. 107, 108, 136, 137, 138
- [52] Y. A. CHANG et L. HIMMEL, « Temperature Dependence of the Elastic Constants of Cu, Ag, and Au above Room Temperature », *Journal of Applied Physics*, vol. 37, p. 3567–3572, 1966. 107
- [53] N. BAY, « Mechanisms Producing Metallic Bonds in Cold Welding », *American Welding Society*, vol. 62, p. 137–142, 1983. 107
- [54] K. STAMOULIS, C. H. TSAU et S. M. SPEARING, « Low-temperature, wafer-level, gold thermo-compression bonding : Modeling of flatness deviations and associated process optimization for high yield and tough bonds », in *SPIE proceedings series*, p. 42–52, 2005. 107, 124, 139
- [55] C. S. TAN, R. REIF, N. D. THEODORE et S. POZDER, « Observation of interfacial void formation in bonded copper layers », *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 201909–201909–3, 2005. 108
- [56] W. M. YIM et R. J. PAFF, « Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 45, p. 1456–1457, 1974. 108, 132
- [57] F. C. NIX et D. MACNAIR, « The Thermal Expansion of Pure Metals : Copper, Gold, Aluminum, Nickel, and Iron », *Phys. Rev.*, vol. 60, p. 597–605, 1941. 108
- [58] M. HOMMEL et O. KRAFT, « Deformation behavior of thin copper films on deformable substrates », *Acta Materialia*, vol. 49, p. 3935–3947, 2001. 108

- [59] R. MADE, P. LAN, H. Y. LI, C. L. GAN et C. S. TAN, « Study of the evolution of Cu-Cu bonding interface imperfection under direct current stressing for three dimensional integrated circuits », in *Materials for Advanced Metallization (MAM)*, p. 1–3, 2011. 108
- [60] G. TIWARI et R. MEHROTRA, « Diffusion and Melting », *Defect and Diffusion Forum*, vol. 279, p. 23–37, 2008. 109
- [61] F. BAUDIN, V. DELAYE, C. GUEDJ, N. CHEVALIER, D. MARIOLLE, B. IMBERT, J. M. FABBRI, L. D. CIOCCIO et Y. BRÉCHET, « Evaluation of Titanium Direct Bonding Mechanism », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, p. N115–N119, 2013. 109
- [62] J. YU, Y. WANG, R. L. MOORE, J.-Q. LU et R. J. GUTMANN, « Low-Temperature Titanium-Based Wafer Bonding Ti/Si, Ti/SiO₂, and Ti/Ti », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, p. H20–H25, 2007. 109
- [63] L. DI CIOCCIO, P. GUEGUEN, E. GROUILLER, L. VANDROUX, V. DELAYE, M. RIVOIRE, J. F. LUGAND et L. CLAVELIER, « Vertical metal interconnect thanks to tungsten direct bonding », in *the 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, p. 1359–1363, 2010. 109
- [64] P. GONDCHARTON, « Document interne CEA », 2015. 109, 112
- [65] Y. ZHOU, S. SRIDHAR, K. MISHRA et D. KLOTZKIN, « Thermal compression wafer bonding of tungsten applied to fabrication of small-period tungsten woodpile structures », *Materials Letters*, vol. 64, no. 10, p. 1222–1225, 2010. 110
- [66] K. DIEST, M. J. ARCHER, J. A. DIONNE, Y.-B. PARK, M. J. CZUBAKOWSKI et H. A. ATWATER, « Silver diffusion bonding and layer transfer of lithium niobate to silicon », *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 092906–092906–3, 2008. 110
- [67] C. TSAU, S. SPEARING et M. SCHMIDT, « Characterization of wafer-level thermocompression bonds », *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 13, p. 963–971, 2004.
- [68] R. STRAESSLE, Y. PÉTREMAND, D. BRIAND et N. F. de ROOIJ, « Evaluation of Thin Film Indium Bonding at Wafer Level », *Procedia Engineering*, vol. 25, p. 1493–1496, 2011. 110
- [69] A. GANGULEE, « The Structure of Electroplated and Vapor Deposited Copper Films », *Journal of Applied Physics*, vol. 43, p. 867–873, 1972. 111
- [70] VEECO, « Wyko NT 9100 ». [http://www.veeco.com/pdfs/brochures/B506-Rev_A7-Wyko_NT_Series_Optical_Profilers-Brochure_\(HiRes\).pdf](http://www.veeco.com/pdfs/brochures/B506-Rev_A7-Wyko_NT_Series_Optical_Profilers-Brochure_(HiRes).pdf), 2015. 114
- [71] K. N. CHEN, S. M. CHANG, A. FAN, C. S. TAN, L. C. SHEN et R. REIF, « Process development and bonding quality investigations of silicon layer stacking based on copper wafer bonding », *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 031909–031909–3, 2005. 117
- [72] Y. BERTHOLET, B. OLBRECHTS, B. LEJEUNE, J.-P. RASKIN et T. PARDOEN, « Molecular bonding aided by dissipative inter-layers », *Acta Materialia*, vol. 55, p. 473–479, 2007. 117, 120, 133
- [73] IMAGEJ SOFTWARE, « ImageJ ». <http://imagej.nih.gov/ij/>, 2015. 118
- [74] P. GUEGUEN, L. D. CIOCCIO, P. GERGAUD, M. RIVOIRE, D. SCEVOLA, M. ZUSSY, A. M. CHARVET, L. BALLY, D. LAFOND et L. CLAVELIER, « Copper Direct-Bonding Characterization and Its Interests for 3D Integration », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, p. H772–H776, 2009. 119, 124

- [75] I. PLATZMAN, R. BRENER, H. HAICK et R. TANNENBAUM, « Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, p. 1101–1108, 2008. 122
- [76] L. SCHRAMM, G. BEHR, W. LÖSER et K. WETZIG, « Thermodynamic reassessment of the Cu-O phase diagram », *J Phys Equil and Diff*, vol. 26, p. 605–612, 2005. 122
- [77] J. P. NEUMANN, T. ZHONG et Y. A. CHANG, « The Cu-O (Copper-Oxygen) system », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, p. 136–140, 1984. 122
- [78] T. SHIMATSU et M. UOMOTO, « Atomic diffusion bonding of wafers with thin nanocrystalline metal films », *Journal of Vacuum Science Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 28, p. 706–714, 2010. 122
- [79] A. HILL et E. R. WALLACH, « Modelling solid-state diffusion bonding », *Acta Metallurgica*, vol. 37, p. 2425–2437, 1989. 123, 138
- [80] M. W. MAHONEY et C. C. BAMPTON, « Welding, Brazing and Soldering », in *ASM Handbook*, vol. 6, p. 516 – 525, ASM International éd., 1993. 123, 138
- [81] K. T. MILLER, F. F. LANGE et D. B. MARSHALL, « The instability of polycrystalline thin films : Experiment and theory », *Journal of Materials Research*, vol. 5, no. 01, p. 151–160, 1990. 123
- [82] A. RUFFINI, J. DURINCK, J. COLIN, C. COUPEAU et J. GRILHÉ, « Effects of sliding on interface delamination during thin film buckling », *Scripta Materialia*, vol. 67, p. 157–160, 2012.
- [83] H.-H. YU et J. W. HUTCHINSON, « Delamination of thin film strips », *Thin Solid Films*, vol. 423, p. 54–63, 2003. 123
- [84] E. OGAWA, J. MCPHERSON, J. A. ROSAL, K. J. DICKERSON, T. C. CHIU, L. Y. TSUNG, M. JAIN, T. BONIFIELD, J. ONDRUSEK et W. R. MCKEE, « Stress-induced voiding under vias connected to wide Cu metal leads », in *the 40th Reliability Physics Symposium Proceedings*, p. 312–321, 2002. 123, 132
- [85] M. ABE, N. FURUTAKE, S. SAITO, N. INOUE et Y. HAYASHI, « Effects of the Metallurgical Properties of Upper Cu Film on Stress-Induced Voiding (SIV) in Cu Dual-Damascene Interconnects », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, p. 2294–2302, 2005. 123
- [86] P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA, F. FOURNEL et M. VERDIER, « Impact of copper-copper direct bonding process on voiding phenomena in metal thin films », *J. Electron. Mater.*, 2015. *En cours de publication* 124
- [87] C. SABBIONE, L. DI CIOCCIO, L. VANDROUX, J.-P. NIETO et F. RIEUTORD, « Low temperature direct bonding mechanisms of tetraethyl orthosilicate based silicon oxide films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 063501–063501–7, 2012. 124
- [88] W. W. MULLINS, « The effect of thermal grooving on grain boundary motion », *Acta Metallurgica*, vol. 6, p. 414–427, 1958. 126
- [89] T. ISHITANI et H. KAGA, « Calculation of Local Temperature Rise in Focused-Ion-Beam Sample Preparation », *J Electron Microsc*, vol. 44, p. 331–336, 1995. 126

- [90] C.-M. LIU, H.-W. LIN, Y.-S. HUANG, Y.-C. CHU, C. CHEN, D.-R. LYU, K.-N. CHEN et K.-N. TU, « Low-temperature direct copper-to-copper bonding enabled by creep on (111) surfaces of nanotwinned Cu », *Sci. Rep.*, vol. 5, 2015. 126
- [91] K. H. KIM, D. P. NORTON, D. K. CHRISTEN, C. CANTONI, M. PARANTHAMAN et T. AYTUG, « Epitaxial growth of MgO/TiN multilayers on Cu », *Vacuum*, vol. 83, no. 5, p. 897–901, 2009. 129
- [92] K. ABE, Y. HARADA et H. ONODA, « Study of crystal orientation in Cu film on TiN layered structures », *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 17, p. 1464–1469, 1999. 129
- [93] D. GAN, *Thermal stress and stress relaxation in copper metallization for ULSI interconnects*. PhD Thesis, University of Texas, USA, 2005. 130, 132, 142
- [94] G. SAADA, M. VERDIER et G. F. DIRRAS, « Elasto-plastic behaviour of thin metal films », *Philosophical Magazine*, vol. 87, no. 31, p. 4875–4892, 2007.
- [95] M. THOULESS, J. GUPTA et J. HARPER, « Stress development and relaxation in copper films during thermal cycling », *Journal of Materials Research*, vol. 8, no. 08, p. 1845–1852, 1993.
- [96] D. CHOCYK, A. PROSZYNSKI et G. GLADYSZEWSKI, « Diffusional creep induced stress relaxation in thin Cu films on silicon », *Microelectronic Engineering*, vol. 85, p. 2179–2182, 2008. 130
- [97] C. H. MA, J. H. HUANG et H. CHEN, « Residual stress measurement in textured thin film by grazing-incidence X-ray diffraction », *Thin Solid Films*, vol. 418, p. 73–78, 2002. 130
- [98] S. TIMOSHENKO, « Bending and Buckling of Bimetallic Strips », *Optical Soc. Am*, vol. 11, p. 233, 1925. 131
- [99] G. K. WHITE et J. G. COLLINS, « Thermal expansion of copper, silver, and gold at low temperatures », *J Low Temp Phys*, vol. 7, p. 43–75, 1972. 132
- [100] M. F. ASHBY, *Strengthening mechanisms in crystals*. New York : A. Kelly and R. Nicholson, Halsted Press éd., 1971. 132, 139
- [101] M. WITTLING, A. BENDAVID, P. J. MARTIN et M. V. SWAIN, « Influence of thickness and substrate on the hardness and deformation of TiN films », *Thin Solid Films*, vol. 270, p. 283–288, 1995. 133, 140
- [102] R. W. BALLUFFI et J. M. BKAKELY, « Special aspects of diffusion in thin films », *Thin Solid Films*, vol. 25, p. 363–392, 1975. 133, 135
- [103] H. TSUCHIKAWA, Y. MIZUSHIMA, T. NAKAMURA, T. SUZUKI et H. NAKAJIMA, « Simple Modeling and Characterization of Stress Migration Phenomena in Cu Interconnects », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, p. 714–719, 2006. 133
- [104] B. ASPAR, C. LAGAHE-BLANCHARD, N. SOUSBIE, J. MARGAIL et H. MORICEAU, « New Generation of Structures Obtained by Direct Wafer Bonding of Processed Wafers », *ECS Trans.*, vol. 3, p. 79–90, 2006. 133
- [105] P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA et M. VERDIER, « Copper Grain Size Effects in Direct Metallic Bonding Process », *Microelectronic Engineering*, 2015. *En cours de publication* 134

- [106] P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA et M. VERDIER, « Voiding Phenomena in Copper-Copper Bonded Structures : Role of Creep », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, p. P77–P82, 2015. 136, 140
- [107] C. GUI, M. ELWENSPOEK, N. TAS et J. G. E. GARDENIERS, « The effect of surface roughness on direct wafer bonding », *Journal of Applied Physics*, vol. 85, p. 7448–7454, 1999. 139
- [108] R. I. MADE, C. L. GAN, L. YAN, K. H. B. KOR, H. L. CHIA, K. L. PEY et C. V. THOMPSON, « Experimental characterization and modeling of the mechanical properties of Cu–Cu thermocompression bonds for three-dimensional integrated circuits », *Acta Materialia*, vol. 60, p. 578–587, 2012. 139
- [109] T. SUZUKI, T. NAKAMURA, Y. MIZUSHIMA, T. KOUNO, A. UEDONO et H. TSUCHIKAWA, « Characterization of Vacancy Defects in Electroplated Cu Films by Positron Annihilation and its Impact on Stress Migration Reliability », *AIP Conference Proceedings*, vol. 817, p. 198–204, 2006. 143
- [110] P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA et A.-M. CHARVET, « Procédé de fabrication d’une structure semiconductrice avec collage temporaire via des couches métalliques », 2014. *Demande de brevet français* 144

5 | Mise au point d'un procédé de collage de couches métalliques réfractaires – Cas du collage W-W

Sommaire

5.1 Synthèse bibliographique relative aux couches minces de W	156
5.1.1 Intérêt du W dans les interconnexions électriques	157
5.1.2 Les différentes approches de collage direct W-W	159
5.1.3 Contrôle microstructural des couches minces de W	161
5.1.4 Une grande variété d'oxydes de tungstène	163
5.2 Fabrication des empilements d'étude	165
5.2.1 Structures dédiées à la caractérisation en surface libre	166
5.2.2 Structures dédiées à l'étude du comportement en collage	166
5.2.3 Caractérisation des structures	168
5.3 Scellement de l'interface de collage par changement de phase	171
5.3.1 Impact de la pression d'Ar sur la phase de W déposée	171
5.3.2 Comportement des différentes phases de W en environnement de collage	176
5.4 Contrôle de la stœchiométrie d'oxyde WO_x surfacique	177
5.4.1 Impact du ratio des débits de gaz incorporés dans le plasma de dépôt sur la phase de WO _x déposée	177
5.4.2 Comportement des différentes phases de WO _x en environnement de collage	185
5.4.3 Proposition d'un mécanisme de scellement de l'interface de collage	191
5.4.4 Caractérisation de la conduction verticale des empilements	196
5.5 Conclusions	197
Bibliographie	199

Comme nous l'avons introduit dans le premier chapitre, le collage direct métallique joue le rôle de lien mécanique et électrique entre les différentes couches actives de composants empilées dans une intégration 3D. Le Cu est actuellement le métal le plus couramment utilisé dans les schémas d'interconnexions planaires. Son comportement en couches minces et en environnement de collage a été étudié dans les chapitres 3 et 4. Nous avons ainsi vu que le renforcement de la tenue mécanique des assemblages dans la gamme de température de RT à 100°C puis la création du contact électrique entre 100 et 400°C sont les conséquences de différents phénomènes diffusifs au sein des couches minces mises en contact.

Il est également connu que la température à laquelle il est possible d'activer des phénomènes diffusifs est fonction de la température de fusion des matériaux. Les métaux réfractaires sont définis comme ayant un haut point de fusion supérieur, à 2000°C leur offrant ainsi de très bonnes propriétés de résistance à la chaleur. L'industrie de la microélectronique tire d'ores et déjà profit de ces propriétés puisque ces métaux sont couramment utilisés dans les premiers niveaux d'interconnexions MOS ainsi que dans les composants de puissance.

Face aux propriétés de cette catégorie de métaux, le scellement d'une interface de collage par une approche d'assemblage inspirée du collage Cu-Cu devra nécessiter de plus hautes températures d'activation. Cependant, dans un contexte d'intégration de procédé de collage dans la fabrication d'empilements 3D pour des technologies MOS, la température de procédé ne doit pas dépasser 400°C au risque de dégrader les performances des transistors sous-jacents. Le collage de couches métalliques réfractaires constitue donc un challenge technologique dans la limitation des budgets thermiques applicables aux structures.

Pour ces propriétés exceptionnelles que nous détaillerons dans la suite de ce chapitre, le W a été choisi comme matériau d'étude dans le développement d'un procédé de collage de couches métalliques réfractaires. Utilisant un état de l'art très riche relatif aux microstructures et aux propriétés de ce métal et de ces oxydes, nous allons développer différentes approches technologiques de collage. Ces études auront pour but de résoudre les problèmes de défautuosité rencontrés dans les études antérieures menées au laboratoire. Nous chercherons ainsi à caractériser le comportement des différentes couches minces en configuration de surface libre puis en configuration de collage.

Des thématiques de réactions d'oxydo-réduction et de cristallisation à l'échelle nanoscopique seront ainsi abordées avec un suivi du comportement des couches minces en température. L'impact de ces différents phénomènes sera évalué dans la configuration de collage et un mécanisme de scellement de l'interface de collage sera enfin proposé.

5.1 | Synthèse bibliographique relative aux couches minces de W

Le but de cette première partie est de présenter l'état de l'art relatif aux couches minces de W et WO_x . Nous verrons ainsi dans un premier temps quels peuvent être les avantages offerts par l'utilisation du W comme interconnexion électrique. Les principaux résultats antérieurs relatifs au collage direct de couches de W publiés et développés au laboratoire seront ensuite présentés. Nous déterminerons également les « leviers » disponibles afin de contrôler la microstructure et les phases de W et WO_x déposées par voie physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition* – PVD – en termes anglophones).

5.1.1 | Intérêt du W dans les interconnexions électriques

Propriétés intrinsèques du W

Comme nous l'avons développé en introduction de ce chapitre, le W est déjà présent dans les premiers niveaux d'interconnexions des technologies MOS [1]. Il est ainsi utilisé dans ce contexte pour trois principales propriétés :

1. **Diffusion dans Si.** Il est connu que les métaux peuvent diffuser dans le Si et dégrader les performances des transistors [2–4]. Dans les premiers niveaux d'interconnexions des technologies MOS (appelés *middle-end* en termes anglophones), les plots et lignes de W sont directement en contact avec les couches semi-conductrices contenant les composants actifs. La contamination métallique de ces couches est limitée par le très faible coefficient de diffusion du W dans Si qui est par exemple deux ordres de grandeur inférieur à celui du Cu dans Si à 400°C [5, 6].
2. **Fiabilité des interconnexions.** Il a été montré que le coefficient de diffusion des métaux dans eux-mêmes (*self-diffusion* en termes anglophones) est une fonction de leur température de fusion [7]. Les métaux réfractaires ont donc de très faibles coefficients de *self-diffusion* notamment dans la gamme de température de RT à 400°C. Or, les principaux problèmes de fiabilité rencontrés dans les interconnexions de Cu telles que l'électromigration ou le *Stress Induced Voiding* sont liés à des phénomènes de *self-diffusion* (voir partie 4.1) [8, 9]. De plus, le coefficient de dilatation thermique du W est beaucoup plus proche de celui du Si que peut l'être celui du Cu dans la gamme de température considérée dans notre étude. Ceci limite donc les contraintes thermiques créées lors de l'apport de budgets thermiques aux structures ; limitant par la même les déformations de couches (voir partie 4.4.2) [10].
3. **Résistivité électrique.** Même si la résistivité intrinsèque du W est 2,8 fois plus élevée que celle du Cu (respectivement de 5,3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ et 1,7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [1]), elle est cependant inférieure à celle de la phase siliciurée la moins résistive (NiSi à 14 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ également utilisé dans les niveaux *middle-end*) [8, 11]. Nous devons également considérer les phénomènes d'augmentation artificielle de la résistivité des lignes d'interconnexion avec la diminution de leur largeur. En effet, ce phénomène (plus connu sous le nom de *size-effect* en termes anglophones) doit être pris en compte lorsque l'une des dimensions de ligne est inférieure au libre parcours moyen électronique (*Electronic Mean Free Path* – EMFP – en termes anglophones) du métal constituant l'interconnexion [12–14]. En effet, cette grandeur augmente drastiquement la probabilité de collisions électroniques inélastiques avec les flancs de lignes et donc la résistivité de celle-ci. L'EMFP du W est rapporté comme inférieur à 10 nm alors que celui du Cu est de 39 nm. Ceci rendrait donc le W moins résistif que le Cu pour des dimensions de lignes inférieures à 30 nm [15, 16].

Méthodes de dépôt et couches minces de W

Il existe deux principales techniques de dépôt du W mais qui ne conduise pas à des propriétés de couches identiques (partie 1.2). La première solution est la technique de dépôt par voie chimique (*Chemical Vapor Deposition* – CVD – en termes anglophones) à des températures supérieures à 300°C utilisant le précurseur gazeux WF_6 et le gaz vecteur H_2 . L'incorporation d'impuretés tels que des dérivés fluorés dans les couches s'accompagne d'une augmentation drastique de leur résistivité [15]. L'utilisation

d'une couche d'accroche telle que TiN est nécessaire afin d'assurer la décomposition du précurseur pendant les premiers instants du dépôt et ainsi obtenir une bonne adhérence du dépôt sur Si ou diélectrique.

La seconde approche technologique est le dépôt par la technique PVD qui consiste à pulvériser une cible métallique d'un grand degré de pureté à l'aide d'un plasma de gaz inerte (appelé gaz de travail). Ce dépôt a pour avantage d'être possible dès RT et sans sous-couche d'accroche pour assurer l'adhérence de la couche sur Si ou SiO_2 . De par sa faible température de dépôt, sa pureté et la non-nécessité d'intégrer une sous-couche de TiN, cette seconde technique apparaît comme plus intéressante industriellement parlant [17]. C'est pourquoi nous avons orienté notre étude sur le collage de couches déposées par cette méthode.

Intégration 3D et couches de collage W

L'utilisation de couches de collage W peut être envisagée dans l'approche d'intégration 3D comme développée actuellement au CEA-LETI notamment sous l'appellation commerciale COOLCUBETM [18]. Cette approche 3D ultime consiste en l'empilement directement au niveau transistor (figure 5.1). Les premières démonstrations ont été réalisées par l'utilisation du collage direct hydrophile SiO_2 - SiO_2 et d'un transfert de couche mince monocristalline par la technique Smart-CutTM à des températures strictement inférieures à 600°C [19]. Cette technique d'intégration a pour avantage de ne nécessiter aucun prérequis d'alignement au niveau du collage puisque le transistor supérieur est réalisé post-assemblage et peut donc être aligné à une précision lithographique de 10 nm environ. Les reprises de contact sont ensuite réalisées par une approche de plots de W (ou *plugs* en terme anglophone) traversant les couches diélectriques et semi-conductrices (figure 5.2(a)) [20].

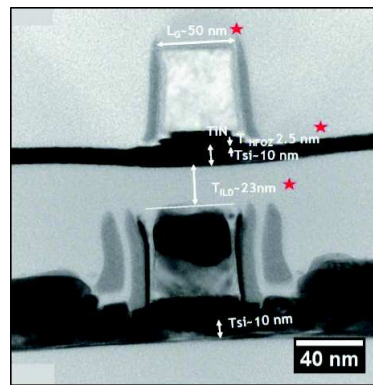


Fig. 5.1 – Coupe MET de l'empilement de deux transistors MOS de longueur de grille 50 nm selon la technologie CoolcubeTM [20]

Une alternative à cette approche technologique serait de tirer parti du collage direct de couches minces de W en assurant simultanément la tenue mécanique et la conduction électrique verticale pour gagner encore en compacité. Dans cette configuration, le collage pourrait être réalisé en configuration « pleine plaque » et les composants seraient alors isolés après l'étape de collage et de transfert de couche mince monocristalline par des « tranchées » de diélectriques (figure 5.2(b)) [11].

Les couches de collage les plus appropriées dans ce type d'intégration sont les couches de W obtenues par la technique PVD. Effectivement, la position du collage proche des couches actives semi-conductrices associée à l'épaisseur d'interconnexion inférieure à 30 nm et au besoin de performances en termes de résistivité et de fiabilité motive notre choix technologique. C'est avec ce but applicatif précis que les

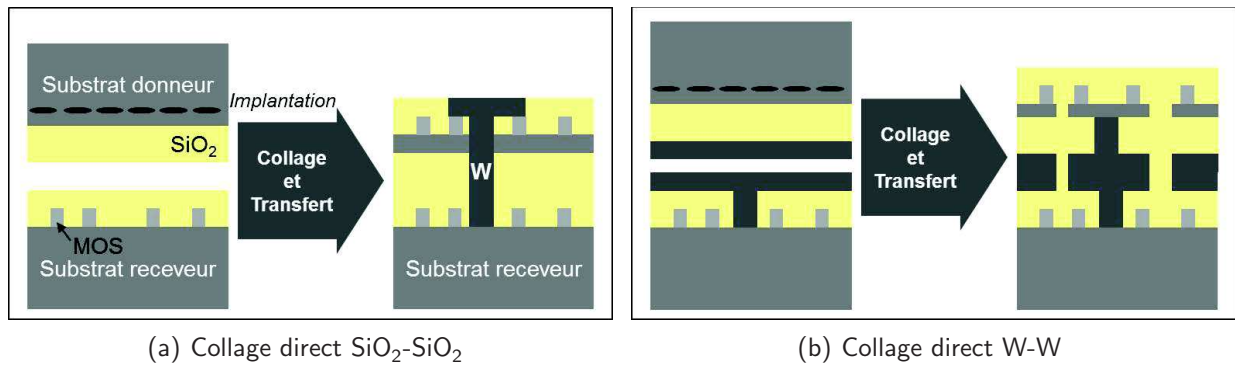


Fig. 5.2 – Différentes approches d'intégration 3D au niveau transistor (a) Représentation schématique de l'empilement par l'approche du collage direct $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ selon [19] (b) Représentation schématique de l'empilement par l'approche du collage direct W-W selon [11]

développements de procédé présentés dans ce chapitre ont été menés.

5.1.2 | Les différentes approches de collage direct W-W

Du fait de sa faible diffusivité et de sa forte dureté, peu de démonstration de collage direct de couches de W existent dans la littérature. Très récemment, SHIMATSU *et al.* ont montré le collage à RT de couches de W directement déposées sur substrat Si par PVD et collée directement dans le bâti de dépôt sous ultra-vide selon le même protocole que celui présenté précédemment dans le chapitre 2 [21]. S'affranchissant de cette atmosphère de collage contraignante, ZHOU *et al.* rapportent le seul collage assisté par thermocompression réalisé sur des lignes de W à notre connaissance. Les paramètres de collage consistent en un appui uniaxial sous une pression nominale d'environ 50 MPa à 700°C pendant six heures [22]. Cette pression nominale dépasse de plus de dix fois les capacités des équipements standards de TC disponibles de nos jours dans le milieu de la microélectronique. Ces différentes raisons ont naturellement encouragé les études de collage direct de couches de W après activation CMP au sein du laboratoire.

Collage de couches de W déposées par la technique CVD

Des étapes de polissage mécano-chimique (*Chemical Mechanical Polishing* – CMP – en termes anglophones) ont été réalisées sur des couches de W de 500 nm d'épaisseur déposées par CVD sur une sous-couche d'accroche TiN de 60 nm d'épaisseur. Ce procédé a été adapté des étapes de polissage classiquement menées sur les niveaux *middle-end* et bien connues de l'industrie de la microélectronique. Ce polissage a ainsi permis un enlèvement de matière de 250 nm et une diminution des valeurs de rugosité surfacique rendant possible le procédé de collage direct [23]. A l'issue de ce traitement, les surfaces sont nettoyées par un brossage (*scrubber* en terme anglophone) afin d'éliminer les particules résiduelles et de rendre les surfaces hautement hydrophiles [24, chap 3].

Les surfaces sont alors mises en contact à RT sous atmosphère ambiante avec une initiation du front de collage à l'aide d'un stylet. La qualité du collage appréciée par microscopie acoustique SAM est satisfaisante car ne présentant aucun défaut après propagation du front de collage. Cependant, l'énergie de fracture G_c estimée par la technique DCB sur les structures non recuites est très faible et montre la nécessité du recuit post-collage. La tenue mécanique augmente régulièrement jusqu'à la température de recuit de 700°C où elle atteint la valeur de 0,9 J.m⁻¹. Pour des températures supérieures, la fracture

initée par l'insertion de la lame ne se propage plus au niveau de l'interface de collage mais à autre interface « enterrée » de l'empilement [24, chap 3].

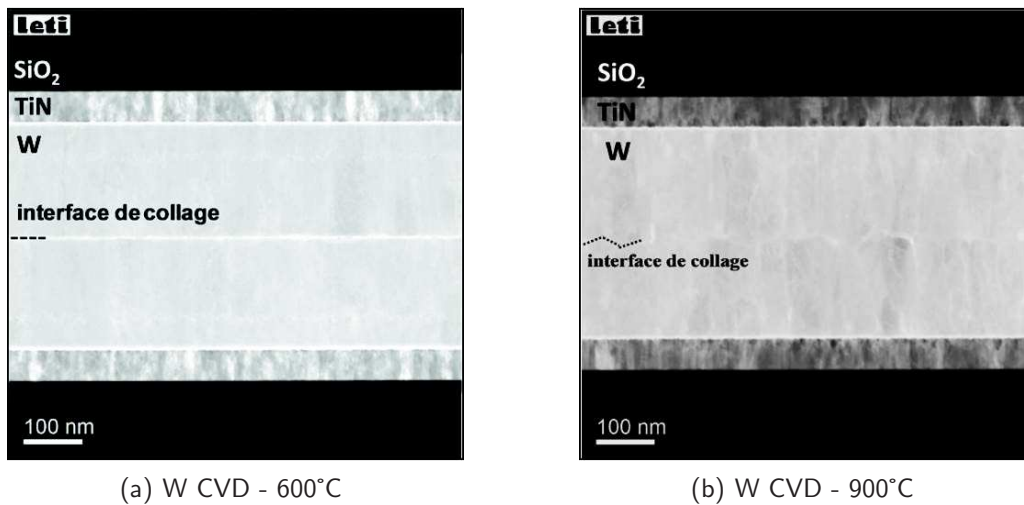


Fig. 5.3 – Coupes MET de couches de W déposées par la technique CVD, collées après une activation CMP et recuites à différentes températures [24, chap 3]

D'une façon analogue à ce que nous avons vu pour le Cu (figure 4.2(d)), ceci est la conséquence d'une fermeture de l'interface de collage par des phénomènes de gestion de l'oxyde surfacique et de croissance de grains verticale [24, chap 3]. Ces hypothèses ont été vérifiées par l'observation des couches par la technique de microscopie électronique en transmission (MET) en mode STEM-HAADF dont le contraste est fonction des numéros atomiques des éléments présents. Après un recuit post-collage de deux heures à 600°C, la présence d'un oxyde interfacial est détectée par une phase au contraste plus clair au niveau de l'interface de collage (figure 5.3(a)). La figure 5.3(b) présente la coupe MET de la même structure après un recuit de deux heures à 900°C révélant la disparition de cette couche et la croissance de grains verticale au sein des couches assemblées.

Du fait des propriétés très intéressantes des couches de W obtenues par la technique PVD, les mêmes procédés ont été mis en œuvre afin d'assembler ces couches métalliques réfractaires. De façon surprenante, leur comportement en collage est différent.

Collage de couches de W déposées par la technique PVD

La première différence notable est le comportement de ces couches durant les étapes de CMP. En effet, les produits abrasifs (*slurry* en terme anglophone) et les paramètres de polissage ont dus être réadaptés pour atteindre des valeurs de rugosités RMS compatibles avec le procédé de collage direct à RT et à l'atmosphère ambiante¹. Suivant les mêmes protocoles de nettoyage et de collage, la tenue mécanique obtenue après la mise en contact des surfaces est également extrêmement faible.

La deuxième différence réside dans l'apparition d'une défectuosité lors de l'application de recuits post-collage à des températures supérieures ou égales à 400°C (figure 5.4(a)). La croissance de ces défauts peuvent même mener au décollement des substrats pour des durées de recuits supérieures à trente minutes [25]. A l'image des mécanismes avancés dans le cadre des collages SiO₂-SiO₂ hydrophiles

1. Résultats internes jamais publiés

(figure 5.4(b)) [26], cette défautuosité pourrait être attribuée à la réaction de l'eau piégée à l'interface de collage. Un dégazage de H_2 peut être produit lors de différentes réactions durant le recuit post-collage. Aidé par la faible tenue mécanique de l'assemblage, des défauts de collage peuvent alors être créés rendant ce procédé inutilisable pour une intégration fiable.

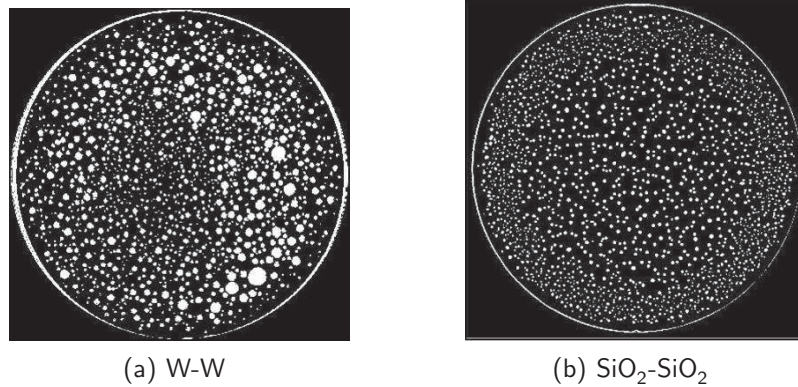


Fig. 5.4 – Scans SAM (a) D'un collage W-W recuit trente minutes à 500°C dont les couches ont été déposées par la technique PVD [25] (b) D'un collage hydrophile SiO₂-SiO₂ natifs recuit deux heures à 500°C [26]

Répondant aux besoins développés dans les deux parties précédentes, notre étude propose de nouvelles approches de collage de couches réfractaires cherchant à résoudre le problème de défautuosité rencontré dans les études antérieures menées au laboratoire. Le but de nos développements technologiques est ainsi d'obtenir l'assemblage de couches de W avec un budget thermique limité à la température de 500°C dont :

- **La tenue mécanique** sera suffisante pour permettre le report de couches minces de Si monocristallin par la technique Smart-CutTM. La valeur de G_c compatible avec ce procédé a déjà été identifiée empiriquement et rapportée proche de 0,7 J.m⁻¹ [27].
- **La défautuosité de collage** sera minimale avec l'apport de budgets thermiques. Elle ne sera pas détectable par SAM ce qui signifie que les défauts, s'ils existent, seront d'un diamètre inférieur à la dizaine de micromètres.
- **La conductivité verticale** sera respectée avec des propriétés conductrices proches des valeurs intrinsèques du W (minimisant ainsi l'impact électrique de l'interface de collage dans les empilements).

5.1.3 | Contrôle microstructural des couches minces de W

Les différentes phases de W

Si nous considérons l'état de l'art du dépôt de couches de W par la technique PVD depuis les années 1970 jusqu'à nos jours, de nombreux auteurs s'accordent sur le fait qu'il est possible d'obtenir deux phases différentes selon les paramètres utilisés. Ces deux phases, appelées α -W et β -W, peuvent également coexister au sein d'une même couche. Leurs propriétés respectives ont été très largement étudiées et sont résumées dans la table 5.1.

	Phase β -W	Phase α -W	Références
Stabilité de la phase	Métastable	Stable	[28]
Système cristallin	Pseudo-cubique W_3W	Cubique centré	[28]
Microstructure associée (Zone de THORNTON)	Structure fibreuses avec des « limites de grains » larges et poreuses (Zone 1)	Structure colonnaire plus dense avec de vrais joints de grains (Zone T)	[29, 30]
Contrainte résiduelle de couche en	Traction (valeurs positives)	Compression (valeurs négatives)	[31]
Résistivité <i>bulk</i>	$\rho = 150 - 300 \mu\Omega.cm$	$\rho = 5,3 \mu\Omega.cm$	[15]

Tab. 5.1 – Propriétés morphologiques et électriques des deux phases de W pouvant être obtenues par la technique PVD

Nous pouvons constater que la phase β -W est métastable. Le système a tendance à retourner à un état d'équilibre. Le changement de phase β -W \rightarrow α -W consiste en un phénomène de réorganisation à courte distance. Des études poussées menées sur cette transformation ont notamment permis l'extraction d'une énergie d'activation de 1,1 eV [15] et la mise en évidence d'une contraction de volume de 0,94 % [32]. Selon les auteurs, la température de changement de phase est très variable (entre RT et 625°C) et dépend de nombreux paramètres tels que les rampes de température et l'atmosphère durant le recuit post-dépôt, la proportion d'oxygène (incorporée volontairement ou subie pendant le dépôt) et l'épaisseur déposée [15, 31].

Ce changement de phase est très intéressant à considérer dans notre étude. En effet, puisqu'il ne consiste qu'en une réorganisation à courte distance, la température de changement de phase peut-être inférieure à 500°C sans nécessiter l'activation de la diffusion problématique dans les couches de métaux réfractaires [10]. En outre, nous pouvons penser que cette transformation pourrait simultanément sceller de l'interface de collage facilitant par exemple la fracture de l'oxyde interfaciale et rendre les couches de collage moins résistives.

Impact de la pression d'argon P_{Ar} sur la phase de W déposée par la technique PVD

Le procédé de dépôt PVD consiste en la pulvérisation d'une cible de métal très pure par un plasma de gaz inerte tel que l'Ar. Selon la quantité d'Ar incorporée dans la chambre de dépôt, le plasma ne possède pas les mêmes propriétés ce qui peut influencer sur les propriétés des couches déposées (partie 1.2.1). Cette hypothèse sera nommée par la suite « cinétique des atomes incidents ». Deux régimes de pulvérisation sont ainsi classiquement distingués [30, 31, 33] :

- À faible P_{Ar} , les atomes incidents arrivent sur la surface du substrat avec une forte énergie cinétique qui conduit au « tassement » de la couche et à sa mise en compression. Cette énergie excédentaire cédée au système conduit à la formation de la phase la plus stable α -W.
- À plus forte P_{Ar} , les atomes incidents sont thermalisés dans le plasma du fait des chocs inélas-

tiques avec les nombreux atomes d'Ar présents. Ils arrivent donc avec une énergie cinétique moindre à la surface du substrat. Le dépôt obtenu est en tension et contient la phase métastable β -W.

HAGHIRI-GOSNET *et al.* ont superposé le diagramme classique de THORNTON avec les valeurs de contraintes résiduelles mesurées à RT après dépôt (figure 5.5(a)). Ceci confirme bien les correspondances morphologiques entre phases, microstructures et contraintes présentées en table 5.1 [30]. Ainsi, à une température de dépôt fixée (par exemple RT), nous pouvons noter que le paramètre P_{Ar} est un « levier » efficace pour obtenir la phase α -W ou β -W [31]. La figure 5.5(b) montre l'évolution de la contrainte résiduelle du dépôt en fonction du paramètre P_{Ar} utilisé pendant le dépôt de la couche et les spectres θ -2 θ de diffraction des rayons X (DRX) correspondants. Nous remarquons l'obtention d'une couche en compression pour les faibles P_{Ar} associable à la présence de la phase α -W, comme le confirme les analyses par DRX. La couche passe ensuite en traction pour des valeurs de P_{Ar} supérieures à 20 mTorr, ce qui traduit la présence de la phase β -W en bon accord avec le spectre de diffraction correspondant. Pour les très fortes P_{Ar} , la contrainte du film devient nulle et la couche prend un caractère amorphe.

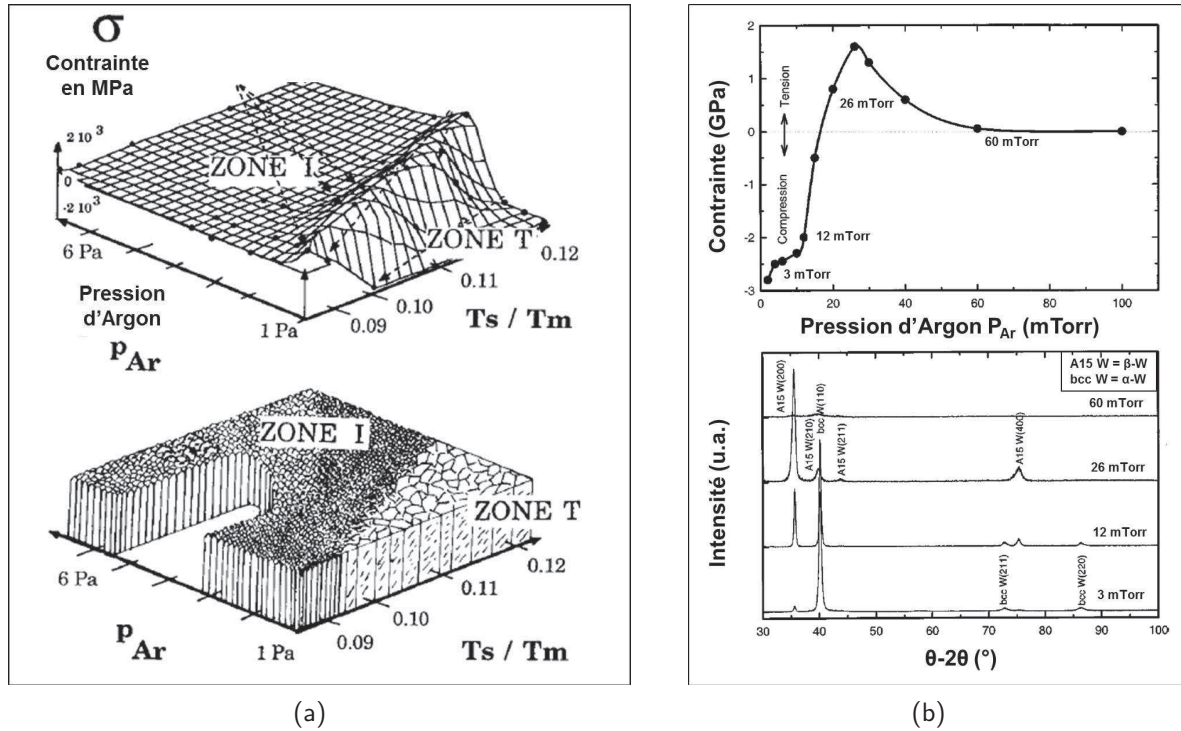


Fig. 5.5 – (a) Superposition du diagramme de Thornton et des contraintes résiduelles mesurées à RT sur des couches de W déposées par la technique PVD à différentes températures et sous différentes P_{Ar} [30] (b) Évolution de la contrainte résiduelle des couches de W déposées par la technique PVD à RT sous différentes P_{Ar} et spectres DRX θ -2 θ associés [31]

5.1.4 | Une grande variété d'oxydes de tungstène

Propriétés des oxydes de tungstène

Si nous nous référons aux études antérieures menées au laboratoire sur le collage direct de couches de W déposées par la technique PVD, une défektivité problématique apparaît pour des températures

de recuit post-collage supérieures ou égale à 400°C [25]. La gestion de l'eau piégée au niveau de l'interface de collage couplée à la faible adhérence offerte par la mise en contact des oxydes de tungstène surfaciques pourraient être les causes de cette défaillance. Des mesures de spectrométrie XPS ont ainsi montré que l'oxyde surfacique, présent en surface des couches de W après différentes étapes de CMP et de nettoyage, était composé d'un mélange de WO_3 et WO_2 [24, chap3]. Ces différents résultats ont motivé l'extension de notre état de l'art aux oxydes de tungstène désignés dans la suite du chapitre par WO_x (x étant l'indice de stoechiométrie de l'oxyde).

Très largement étudiées pour leurs propriétés électrochromes et de sélectivité à certains gaz, les phases de WO_x sont très nombreuses [34]. Leur stabilité en température dépend de leur stoechiométrie post-dépôt : elles sont en effet sujettes à des phénomènes de changements de phases et de cristallisation accompagnés de variations de volume rendant certaines d'entre elles très instables [35, 36].

Ces différents changement de phase peuvent également être activés à basse température. Tout comme dans le cas de la transformation $\beta\text{-W} \rightarrow \alpha\text{-W}$, ils trouvent leur origine dans des réorganisations cristallines à courte distance. Les phases de WO_x sont effectivement structurées sous la forme d'octaèdres dont le centre est occupé par un atome de W et les sommets par des atomes d'O, eux même partagés avec les octaèdres voisins. Cette disposition est appelée *corner-shared* en termes anglophones [37, chap 7]. Si nous prenons l'exemple du changement de la phase monoclinique $m\text{-WO}_3 \rightarrow t\text{-WO}_3$ (phase triclinique), celui-ci est possible dès la température de 200°C puisqu'il ne consiste qu'en un désalignement des octaèdres les uns par rapport aux autres (figure 5.6) [38].

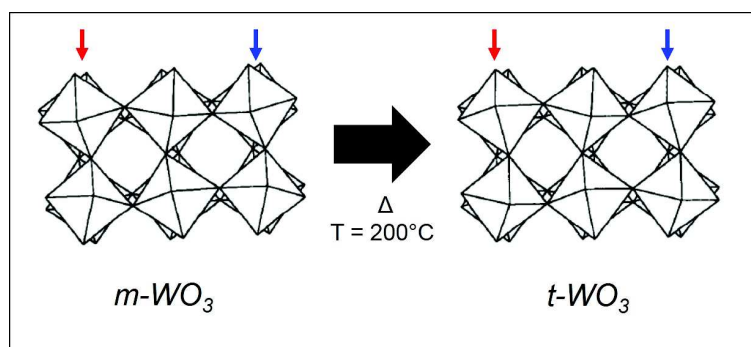


Fig. 5.6 – Représentation schématique de la structure d'une phase de WO_3 durant le changement de phase $m\text{-WO}_3 \rightarrow t\text{-WO}_3$ à 200°C [38]

Il est ainsi fort intéressant de constater que de nombreux vides restent disponibles dans la structure. La diffusion des espèces est facilitée par la présence ces « canaux » expliquant notamment les excellentes propriétés électrochromes des phases de WO_x [39, 40]. Ce sont également ces « canaux » qui sont empruntés par l'O lors de la réduction des phases de WO_x [41].

Exemple de procédé permettant le contrôle de la stoechiométrie des phases de WO_x

L'un des procédés le plus couramment utilisés dans la littérature pour obtenir des phases de WO_x contrôlées est la pulvérisation cathodique en atmosphère réactive *reactive-PVD* (partie 1.2.1). Tout comme le procédé de PVD classique, elle consiste en la pulvérisation d'une cible de W pure par un plasma composé d'un gaz inerte et d' O_2 . Ce gaz supplémentaire va réagir avec le métal pulvérisé et permettre le dépôt de la phase oxydée avec une stoechiométrie dépendante de la pression partielle d' O_2 au moment du dépôt.

Le comportement en cristallisation de ces différents dépôts notamment par l'application d'un recuit post-dépôt a largement été étudié [36, 42, 43]. La figure 5.7 montre ainsi les spectres DRX θ - 2θ de différentes phases de WO_x déposées sous différentes pressions partielles d' O_2 et recuites une heure à 700°C sous Ar [42]. Les différents pics de diffraction indexés montrent l'obtention de différentes phases cristallines selon la quantité d'O initialement présente dans les couches.

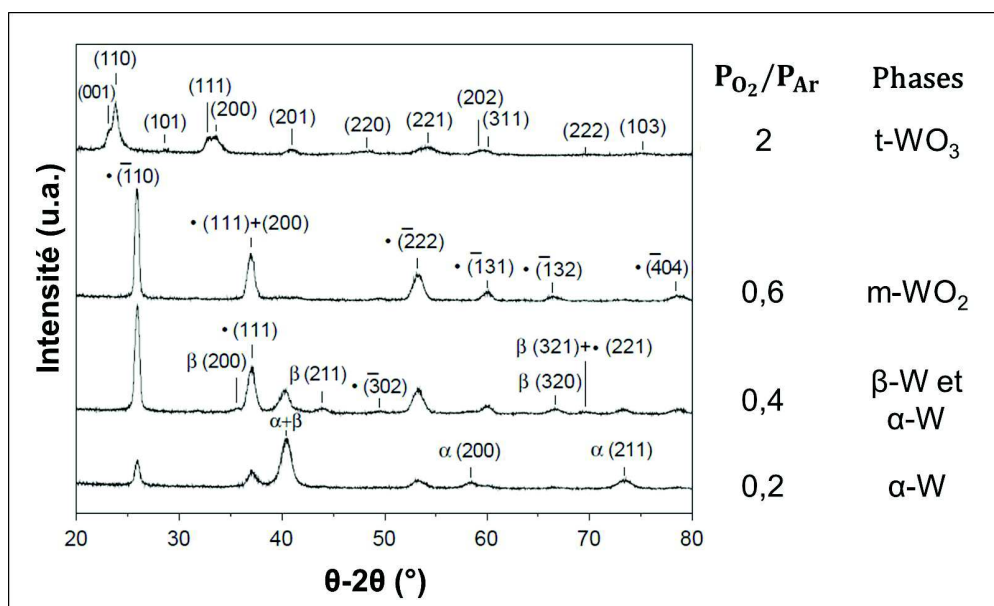


Fig. 5.7 – Spectres DRX θ - 2θ de différentes phases de WO_x déposées à RT sous différentes pressions partielles de O_2 puis recuites une heure à 700°C sous Ar [42]

Puisque les couches de W que nous cherchons à coller sont déjà déposées par la technique PVD, le procédé de *reactive-PVD* est très intéressant à considérer dans notre cas. Il pourrait nous permettre de contrôler finement la phase de WO_x mise en contact à RT lors du procédé de collage direct. Dans cette optique, différentes structures d'étude ont été imaginées et nous allons maintenant détailler leurs étapes de fabrication.

5.2 | Fabrication des empilements d'étude

Comme nous l'avons développé dans notre synthèse bibliographique en partie 5.1, les propriétés morphologiques des couches minces de W et WO_x sont étroitement liées aux paramètres de dépôt utilisés lors de leur fabrication. C'est un aspect que nous allons approfondir à travers différents empilements obtenus à l'aide d'une machine de dépôt PVD dédiée : la CT200 de l'équipementier Alliance Concept.

Cette machine de dépôt travaille sous un vide résiduel inférieur à 10^{-7} Torr. Elle est composée de plusieurs modules et robots permettant le transfert des substrats sous vide secondaire. La chambre principale peut comporter trois cibles différentes et reçoit différentes arrivées de gaz (Ar , O_2 et N_2) permettant la réalisation de couches par la technique *reactive-PVD*. Deux types de régularisation du plasma sont possibles : par les débits de gaz injectés ou par la pression totale de gaz mesurée au sein de la chambre. La puissance appliquée à la cible peut être délivrée selon deux modes : continu (mode DC) ou alternatif (mode RF). Aucune tension ne sera appliquée au substrat dans notre étude.

Afin de mieux comprendre le comportement de ces couches minces, nous avons séparé notre étude sur les empilements en surface libre puis en environnement de collage. Les empilements utilisés dans chacun des cas vont maintenant être détaillés.

5.2.1 | Structures dédiées à la caractérisation en surface libre

Avant de mettre en contact les surfaces des couches minces de W ou WO_x, nous allons chercher à caractériser leurs propriétés après dépôt et également avec l'application de recuits post-dépôt à différentes températures. Bien que les besoins de l'intégration nous dictent l'utilisation de couches de collage de faible épaisseur (< 30 nm), des épaisseurs plus importantes ont également été déposées afin de faciliter la mise en œuvre de certaines techniques de caractérisations (meilleure précision ou résolution, temps de comptage plus courts,...).

Toutes nos structures sont déposées sur des substrats de Si orientés selon l'axe cristallographique (100), de 200 mm de diamètre et faiblement dopés p. D'une façon similaire à la procédure suivie dans tous les chapitres précédents, les substrats ont été nettoyés selon la séquence de nettoyage bien connue de l'industrie de la microélectronique dite *RCA cleaning* en termes anglophones [44]. Les substrats sont ensuite introduits dans le bâti de pulvérisation. La température de dépôt est inférieure à 30°C (vérifiée par l'utilisation d'un « autocollant » thermosensible).

Concernant le dépôt des couches de W, la puissance de dépôt est de 200 W délivrée en mode continu DC. Le débit d'Ar d_{Ar} est maintenu constant à 50 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minutes* en termes anglophones). Le plasma est régulé par la pression totale mesurée dans la chambre de dépôt. Différentes P_{Ar} ont été testées : 2, 20, 30 et 60 mTorr. Les structures 5-1 et 5-2 comportent respectivement des épaisseurs de 10 et 150 nm de W directement déposées sur Si (table 5.2).

De la même manière, les couches de WO_x ont été déposées en fixant la température de dépôt à RT, d_{Ar} à 50 sccm et la pression totale de la chambre à 2 mTorr. Le mode de puissance a été changé à 200 W en mode RF afin d'éviter l'empoisonnement de la cible par l'O contenu dans le plasma de dépôt [36]. Afin de contrôler la stœchiométrie de la phase de WO_x déposée, le plasma réactif a été régulé par le rapport de débit r_d défini tel que :

$$r_d = \frac{d_{O_2}}{d_{Ar} + d_{O_2}} \quad (5.1)$$

Trois variantes de r_d ont été testées : 0, 15 et 25 %. Le débit d'Ar d_{Ar} est fixé pour un fonctionnement idéal de l'équipement et seuls les débit d'O₂ varient dans l'obtention de ces trois variantes différentes. Les structures 5-3 et 5-4 correspondent respectivement au dépôts de couches de 5 et 50 nm de WO_x directement déposées sur Si (table 5.2).

5.2.2 | Structures dédiées à l'étude du comportement en collage

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les couches de W s'oxydent spontanément à l'air ce qui conduit à la mise en contact de phases de WO_x que nous nommerons oxydes natifs dans la suite de l'étude. Puisque les structures comportent toutes des couches de métaux et oxydes métalliques peu épaisses, la rugosité de leur surface ne présente pas un frein à leur collage direct. Une approche expérimentale identique à celle du chapitre 2 détaillée en page 40 a donc été mise en place sans étape de nettoyage entre la sortie des substrats du bâti de dépôt et la mise en contact des surfaces à l'atmosphère ambiante. Une durée de trente minutes d'exposition à l'atmosphère de la salle blanche a été respectée

Structure	5-1	5-2	5-3	5-4
Empilement	Si (substrat) W 10 nm	Si (substrat) W 150 nm	Si (substrat) WO _x 5 nm	Si (substrat) WO _x 50 nm
Paramètres de dépôt fixe	T = RT P = 200 W DC $d_{Ar} = 50$ sccm		T = RT P = 200 W RF $p_{tot} = 2$ mTorr	
Paramètre de dépôt variable	$P_{Ar} = 2, 20, 30$ et 60 mTorr		$r_d = 0, 15$ et 25 %	

Tab. 5.2 – Tableau récapitulatif des structures dédiées à la caractérisation des couches de W et WO_x en configuration de surface libre

Structure	5-5	5-6	5-7	5-8
Empilement Substrat 1	Si (substrat) W 10 nm	Si (substrat) WO _x 5 nm	Si (substrat) W 10 nm WO _x 5 nm	Si (substrat) W 20 nm WO _x 5 nm
Empilement Substrat 2	Si (substrat) W 10 nm	Si (substrat) WO _x 5 nm	Si (substrat) W 10 nm WO _x 5 nm	Si (substrat) a-Si 10 nm WO _x 5 nm
Paramètres variables des couches réfractaires	$P_{Ar} = 2$ mTorr $P_{Ar} = 30$ mTorr	$r_d = 0, 15$ et 25 %	$P_{Ar} = 2$ mTorr pour W $r_d = 15$ % pour WO _x	$P_{Ar} = 2$ mTorr pour W $r_d = 15$ % pour WO _x
Procédé Smart-Cut TM	Non	Non	Oui	Oui

Tab. 5.3 – Tableau récapitulatif des structures collées contenant des couches de W et WO_x obtenues par la technique PVD

avant le collage des surfaces. L'initiation du front de collage a été réalisée à RT sous atmosphère ambiante par une initiation manuellement à l'aide d'un stylet.

Les structure 5-5 et 5-6 (table 5.3) consistent respectivement en l'assemblage symétrique des structures 5-1 et 5-3 détaillées précédemment (figure 5.8(a) et 5.8(b)). Seules les variantes comportant les couches de W déposées sous P_{Ar} de 2 et 30 mTorr ont été collées. Toutes les variantes de r_d ont été assemblées lors de l'étude de la structure 5-6.

Les structures 5-7 et 5-8 (table 5.3) correspondent à des empilements typiques de ce qui est recherché dans une intégration (figure 5.2(b)). Les bi-couches W/WO_x d'épaisseurs respectives de 10 et 5 nm sont ainsi déposées sur une couche de SiO₂ de 150 nm d'épaisseur obtenue par voie thermique (couche

de diélectrique représentative d'une interconnexion *middle-end*). Alors que la structure 5-7 consiste en l'empilement symétrique de ce bi-couche, la structure 5-8 est disymétrique et comporte une couche de Si amorphe de 10 nm d'épaisseur (notée a-Si par la suite) « enterrée » sous la couche de WO_x de 5 nm (figure 5.8(c) et 5.8(d)). Le choix de l'épaisseur de a-Si sera détaillé dans la suite de l'étude. Cette couche a été obtenue dans la même chambre de dépôt à RT par pulvérisation PVD d'une cible de Si pure par un plasma d'Ar. Les couches de WO_x utilisées pour ces deux structures ont été obtenues avec un ratio de débit de gaz r_d de 15 %.

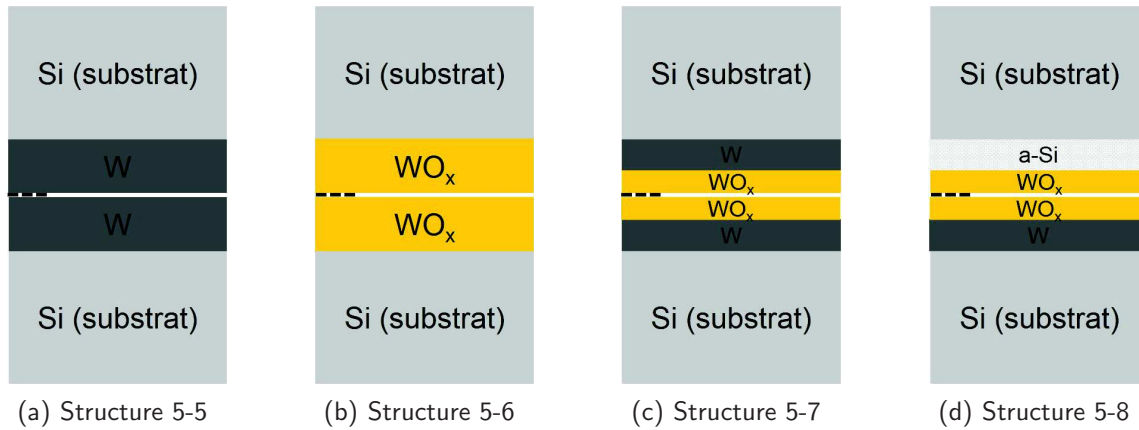


Fig. 5.8 – Représentation schématique des empilements dédiés au procédé de collage direct de couches minces métalliques réfractaires

A titre de démonstration technologique, ces deux dernières structures ont également subi le procédé Smart-CutTM permettant le report d'une couche mince de Si monocristallin. Pour cela, avant dépôt des couches métalliques, l'un des substrats de Si a été implanté selon des conditions standards permettant la réalisation de ce procédé [45]. Le recuit provoquant la fracture nécessaire au report de la couche fine (recuit de *split* en terme anglophone) est de deux heures à 500°C.

5.2.3 | Caractérisation des structures

De nombreuses techniques de caractérisation ont été mises en œuvre dans ce chapitre afin de comprendre le comportement des couches minces réfractaires selon la température dans des configurations en surface libre ou en environnement de collage. Certaines techniques ont déjà été présentées dans les chapitres précédents telle que la microscopie AFM détaillée en page 41, la spectroscopie ToF-SIMS détaillée en page 71 ou encore la diffraction DRX détaillée en page 130. Cependant, de nouvelles techniques ont été utilisées spécifiquement dans le cadre de l'étude de ces nouvelles couches de métaux réfractaires.

Contraintes résiduelles

Nous allons ainsi estimer la contrainte résiduelle de film par la mesure de la courbure de substrat. Le principe du microscope confocal est repris pour évaluer la distance entre une source lumineuse monochromatique et la surface du substrat permettant ainsi l'extraction de son profil en *z*. Une mesure réalisée sur la face avant puis la face arrière du substrat permet de s'affranchir des effets de pesanteur et donne accès à la flèche du substrat. Le rayon de courbure avant et après dépôt d'une couche donne

accès à sa contrainte résiduelle par l'intermédiaire de la formule de STONEY [46] :

$$\sigma = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \cdot \frac{t_s^2}{6 \cdot t_f} \left(\frac{1}{R_{ap}} - \frac{1}{R_{av}} \right) \quad (5.2)$$

Avec E_s le module d'Young du substrat de Si en Pa,

ν_s le ratio de poisson du substrat de Si,

t_s et t_f les épaisseurs respectives du substrat et de la couche déposée en m,

R_{ap} et R_{av} les rayons de courbure respectivement avant et après dépôt de la couche en m.

Épaisseurs et densités

La technique de XRR a également été utilisée pour caractériser les couches minces d'épaisseurs inférieures à 30 nm. Le principe de la mesure consiste à utiliser un faisceau de rayon X en incidence rasante. Passé un certain angle critique, l'intensité incidente n'est plus totalement réfléchie et une partie du faisceau pénètre dans la couche. Les multiples réflexions qu'il va subir vont conduire à des phénomènes d'interférences et à la détection des franges de KIESSIG [47]. La figure 5.9 montre le type de spectre obtenu par cette technique. Le plateau de réflexion totale est fonction de la densité des couches minces présentes en surface du substrat. La périodicité et l'intensité des franges reflète l'épaisseur des couches déposées. La pente globale de la seconde partie du signal dépend de la rugosité à grande longueur d'onde spatiale de la surface de l'échantillon².

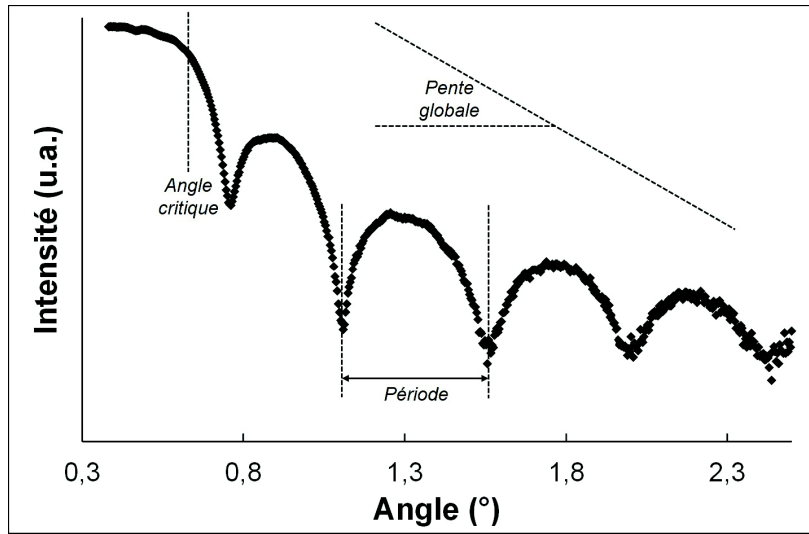


Fig. 5.9 – Spectre XRR obtenu sur une couche de 10 nm de W PVD déposée sous P_{Ar} de 2 mTorr

Résistivité

La résistivité des couches a pu être appréciée par une mesure dite « quatre pointes ». Cette technique consiste à imposer le passage d'un courant dans la couche à l'aide de deux pointes en carbure de W et de mesurer la tension à l'aide de deux autres pointes. Nous pouvons en extraire une valeur dite de R_{\square}

². Cette dernière donnée a été extraite lors de l'analyse des signaux mais ne sera pas utilisée dans la suite de notre étude

qui, dans notre configuration, pourra s'exprimer comme suit :

$$R_{\square} = \frac{\rho_f}{t_f} \quad (5.3)$$

Avec ρ_f la résistivité du métal composant la couche mince en $\Omega.m$,
 t_f l'épaisseur de la couche conductrice en m.

Une attention particulière doit être portée sur l'ajout d'une couche de diélectrique sous la couche à mesurer afin de forcer le passage des lignes de courant dans la couche d'intérêt conductrice. Dans notre étude, nous avons utilisé les épaisseurs extraites par la méthode XRR afin de calculer les résistivités de nos couches.

Spectroscopie infrarouge

L'analyse spectroscopie infrarouge par réflectance totale atténuée (*InfraRed-Attenuated total reflectance* – IR-ATR – en termes anglophones) permet l'étude des liaisons chimiques présentes dans les couches déposées. Puisque les rayons infrarouges (IR) sont absorbés par les métaux, seules les couches de WO_x ont pu être caractérisées par cette technique. Elle consiste à envoyer un faisceau IR polarisé p sur un prisme en Ge lui-même plaqué sur la surface de la couche à analyser. Le domaine spectral d'intérêt s'étend de 700 à 1400 cm^{-1} dans lequel des bandes d'absorption de liaisons Si–O et W–O sont visibles [48–50]. Aucun échantillon de référence n'est nécessaire puisqu'il suffit de soustraire le spectre à vide pour s'affranchir de la contamination de surface du prisme.

Ellipsométrie

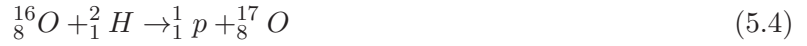
La technique de caractérisation optique par ellipsométrie a également été utilisée sur nos couches d'oxydes métalliques. Cette technique consiste en l'envoi d'une onde lumineuse de polarisation connue sur une surface puis l'analyse de l'état elliptique de l'onde réfléchi par l'échantillon. La modification de la polarisation de l'onde lumineuse est fonction des indices réels n et complexes k de la couche ainsi que de son épaisseur [51, chap 1]. Dans notre étude, nous avons extrait les lois d'indices des couches d'intérêt correspondantes à l'évolution des indices n et k en fonction de la longueur d'onde de l'onde incidente.

Stœchiométrie

Devant la très grande variété des phases de WO_x , nous avons été amenés à utiliser une technique de caractérisation permettant une appréciation précise de la stœchiométrie des couches : la spectroscopie de rétrodiffusion de RUTHERFORD (*Rutherford Backscattering Spectroscopy* – RBS – en termes anglophones)³. Cette technique consiste en l'étude de la diffusion élastique entre les noyaux d'un faisceau d'ions He^+ et ceux des atomes constituant la couche à analyser. Les spectres obtenus présentent le nombre de particules détectées après rétro-diffusion en fonction de leur énergie ; elle-même image de la profondeur à laquelle la collision a eu lieu. Très efficace pour quantifier les éléments lourds, la RBS est cependant peu précise pour les éléments légers. C'est pourquoi l'analyse par réaction nucléaire (*Nuclear Reaction Analysis* – NRA – en termes anglophones) a également été mise en œuvre pour quantifier l'O présent dans nos couches. Elle consiste à envoyer un faisceau de deutons 2_1H afin de provoquer la

3. Ces analyses ont été réalisées sur l'accélérateur électrostatique AIFIRA du Centre d'Étude Nucléaire de Bordeaux Gradignan (CENBG)

réaction nucléaire suivante :



La comparaison de la quantité de ${}^{17}\text{O}$ détectée sur notre échantillon, avec celle fournie par un échantillon de saphir dont la concentration en O est parfaitement connue, permet de quantifier précisément cet élément.

Caractérisation des structures collées

Les structures assemblées ont été caractérisées selon un protocole très similaire à ce que nous avons déjà développé dans les chapitres précédents. La défektivité du collage a pu être appréciée par une caméra IR et par microscopie acoustique SAM. La morphologie des couches de collage a été inspectée par microscopie électronique MET. Le protocole de préparation de la lame mince a déjà été détaillé quant à lui dans le chapitre 4 page 115.

5.3 | Scellement de l'interface de collage par changement de phase

Cette partie sera consacrée à l'étude des couches minces de W déposées par la technique PVD sous différentes P_{Ar} en surface libre et en environnement de collage. Pour cela, nous allons utiliser les structures 5-1, 5-2 et 5-5 détaillées dans les tables 5.2 et 5.3. Le premier objectif de notre étude sera de déterminer des points procédés permettant d'obtenir les phases α -W et β -W pour ainsi pouvoir sceller l'interface de collage en température en activant un changement de phase.

5.3.1 | Impact de la pression d'Ar sur la phase de W déposée

Suivant les quatre variantes de P_{Ar} présentées dans la partie 5.2 précédente, les couches de W des structures 5-1 et 5-2 ont été caractérisées par DRX en scan θ - 2θ dans la plage angulaire allant de 32° à 42° en incidence rasante ($\Omega = 1^\circ$) [52]. Les différents pics des phases α -W et β -W ont été respectivement indexés à l'aide des fiches ICDD 00-004-0806 et 00-047-1319. La figure 5.10 montre les spectres DRX des couches de W de la structure 5-2 en fonction des différentes P_{Ar} appliquées au moment du dépôt. Les mêmes types de spectre et d'évolution sont obtenus pour les couches moins épaisses de la structure 5-1 (spectres non montrés ici).

En accord avec la littérature, les plus faibles pressions de gaz de travail conduisent au dépôt de la phase α -W la plus stable. Les P_{Ar} supérieures ou égales à 20 mTorr conduisent à la formation de la phase métastable β -W [30, 31]. Nous pouvons également remarquer que plus P_{Ar} augmente, plus l'intensité des pics de diffraction diminue et leur largeur à mi-hauteur augmente. Nous pouvons attribuer cet effet à une perte progressive de la cristallinité de la couche. La pression de gaz de travail est donc bien un paramètre conduisant au contrôle de la phase déposée.

Nous allons maintenant vérifier si les différentes propriétés de ces deux phases en termes de contraintes, densité, résistivité, rugosité et composition élémentaire sont en accord avec les données extraites de la littérature (table 5.1). La figure 5.11 montre l'évolution de la contrainte résiduelle des couches des structures 5-1 et 5-2 comparées aux valeurs de la littérature publiées par SHEN *et al.* et obtenues sur des empilements identiques à notre structure 5-2 [31]. La tendance suivie par la contrainte résiduelle mesurée sur les couches de W de la structure 5-2 est proche de celle de la littérature avec une forte contrainte en compression pour les faibles P_{Ar} puis une contrainte résiduelle quasi nulle avec l'augmentation de la pression de gaz de travail. Néanmoins, le passage par une phase en traction n'est

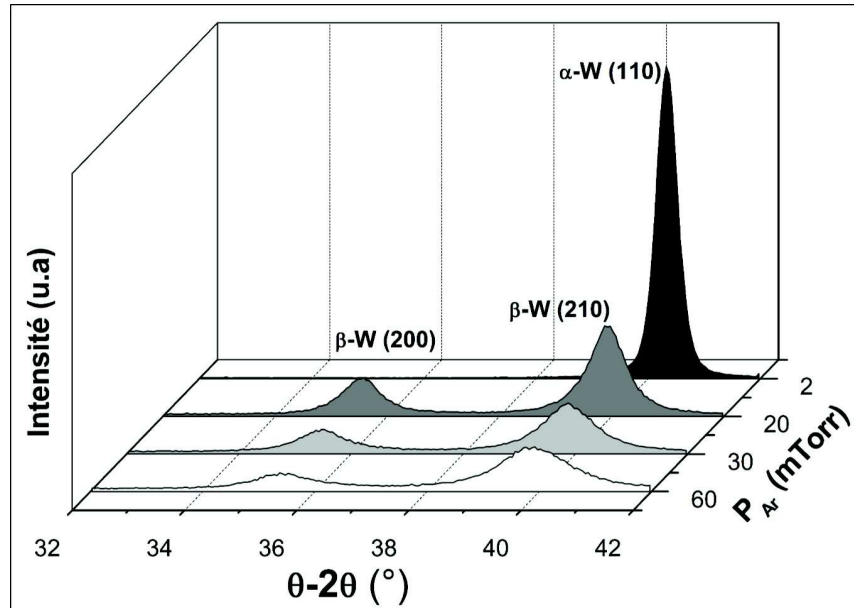


Fig. 5.10 – Spectres DRX θ - 2θ des couches de W de la structure 5-2 obtenues pour diverses pressions d'Ar utilisées durant le dépôt par la technique PVD

pas repéré dans nos structures. Elle peut éventuellement exister entre les P_{Ar} comprises entre 2 et 20 mTorr ; mais nous n'avons réalisé aucun point dans cette gamme. Le résultat surprenant de cette analyse est le point à faible P_{Ar} de la structure 5-1 montrant une contrainte en tension. De récentes études ont par ailleurs montré que des couches de 5 et 10 nm de W pouvaient être en tension même si elles étaient déposées à très faible pression d'Ar (avec la présence de la phase α -W identifiée par DRX) [8]. Ceci serait dû à l'existence d'une sous-couche tensile proche de l'interface avec le Si dans tous les dépôts de W obtenus par la méthode PVD [53].

La densité et l'épaisseur des couches de la structure 5-1 ont été estimées par la technique XRR. En effet, la plus forte épaisseur de la structure 5-2 n'est pas adaptée à ce type de mesure : elle n'offre que peu de franges et ne permet pas un *fit* des données de bonne qualité. Un modèle bi-couche W- WO_x a été utilisé pour toutes les variantes étudiées. La figure 5.12 montre les épaisseurs en ordonnée des deux matériaux constituant les couches. Les densités des deux matériaux sont reportées et sont exprimées en $g.cm^{-3}$. La densité de W semble diminuer avec l'augmentation de P_{Ar} ce qui confirme la présence de la phase β -W poreuse et fibreuse pour les P_{Ar} supérieures ou égales à 20 mTorr. Bien que la densité théorique du W soit de $19,25 g.cm^{-3}$, la littérature rapporte des densités pour la phase β -W comprises entre 17 et $12 g.cm^{-3}$ en bon accord avec nos observations [54]. La nature de l'oxyde natif WO_x produit lors de l'exposition des surfaces à l'atmosphère de la salle blanche montre des épaisseurs et des densités différentes sans doute liées à la nature de la couche de W sous-jacente.

Bien que nous ayons déjà développé l'hypothèse « cinétique des atomes incidents » expliquant les différences de densités et de contraintes des couches de W déposées par la technique PVD [30, 31, 33], nous devons également considéré l'hypothèse de la contamination des dépôts. Effectivement, lorsque la pression dans la chambre augmente, le nombre de collisions avec les parois du bâti est lui-aussi augmenté. Si des contaminants ont été préalablement adsorbés sur les parois, ils peuvent être re-dépôtés dans la couche et conduire à des pertes de densités, à des contraintes tensiles et à la stabilisation de la phase β -W habituellement métastable [33, 55]. Pour vérifier cette hypothèse, des analyses ToF-SIMS ont été menées sur les couches de W de la structure 5-2. Seules les deux variantes de

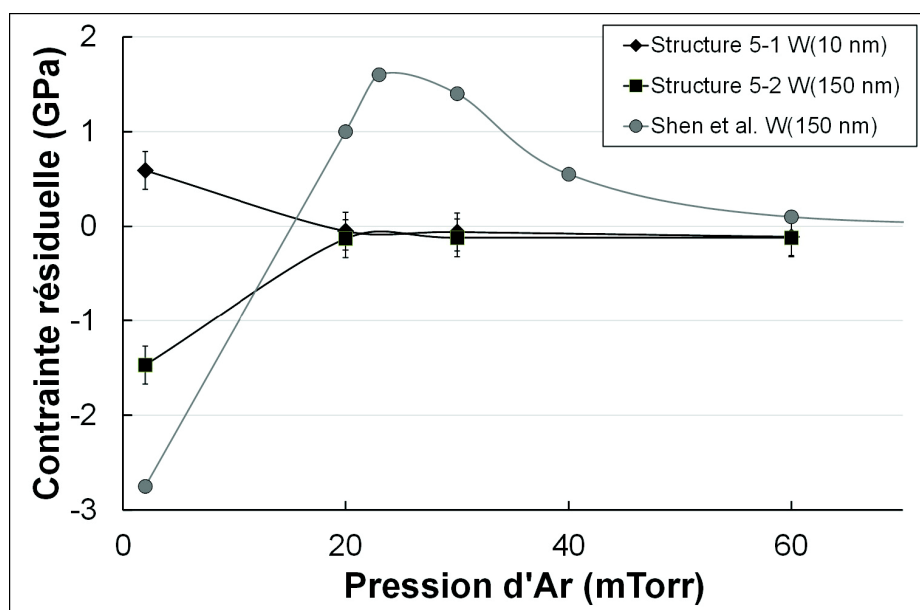


Fig. 5.11 – Mesures de contrainte résiduelle de couches par la technique de mesure du rayon de courbure du substrat en fonction de la pression d'Ar utilisée au cours du dépôt par la technique PVD. Les données des structures 5-1 et 5-2 sont reportées ainsi que les données de la littérature issues de [31]

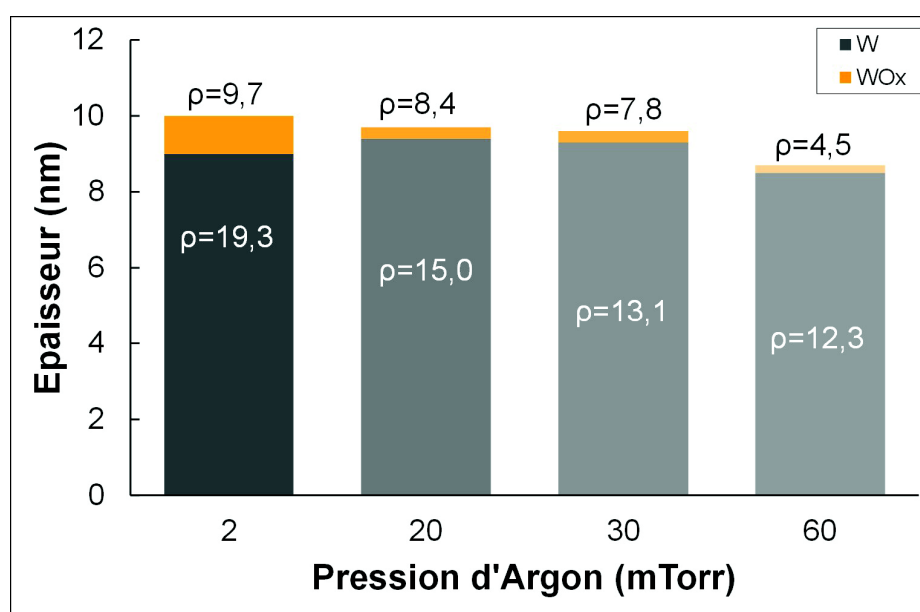
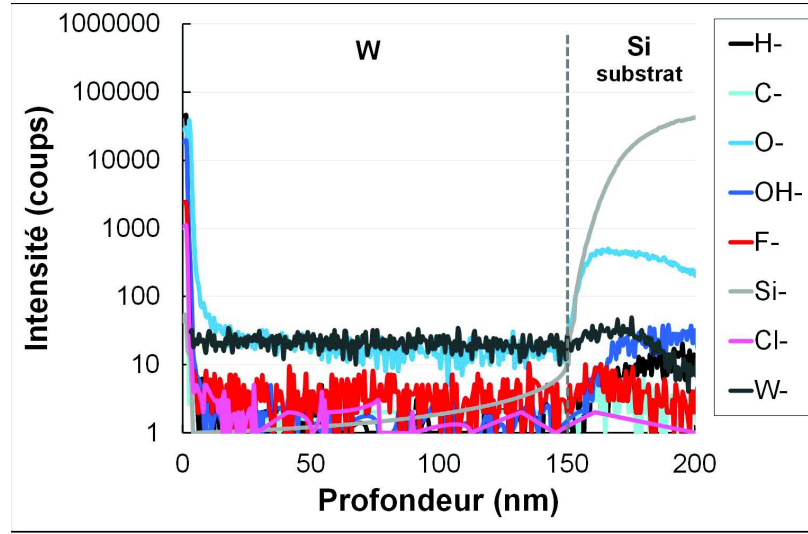


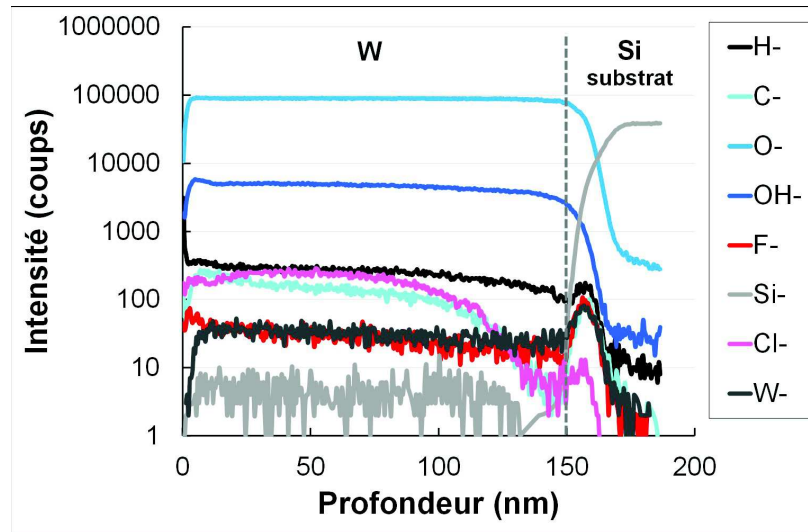
Fig. 5.12 – Mesure d'épaisseurs et de densités des quatre variantes de couches de W déposées selon différentes pressions d'Ar. Les densités sont notées en surbrillance sur les différents matériaux concernés et exprimées en g.cm⁻³. Les densités ρ théoriques de W, WO₂ et WO₃ sont respectivement de 19,25 g.cm⁻³, 10,82 g.cm⁻³ et 7,16 g.cm⁻³

P_{Ar} extrêmes ont été testées : 2 et 60 mTorr. Les profils obtenus en O, H, OH, C, Cl, F, Si et W sont présentés en figure 5.13. La couche déposée sous une pression P_{Ar} de 2 mTorr ne comporte que très peu d'impuretés alors que la couche déposée à forte P_{Ar} comporte de fortes concentrations de contaminants carbonés, fluorés et carbonés. D'une façon surprenante, cette dernière est également très riche en O et en groupes OH. Par analogie avec les phénomènes se déroulant dans les couches de SiO₂ déposées à basse température [56], nous pouvons penser que la couche « se charge » en eau du

fait de sa faible densité. Ces analyses SIMS confirment donc l'hypothèse de MATERNE *et al.* relative au rôle de la contamination dans l'obtention des couches déposées à fortes pressions de gaz de travail [55].



(a) Structure 5-2 - 2 mTorr



(b) Structure 5-2 - 60 mTorr

Fig. 5.13 – Profils ToF-SIMS des couches de W de la structure 5-2 obtenues sous deux différentes pressions d'Ar par la technique PVD

La table 5.4 présente les résistivités ρ_f obtenues sur une structure proche de la structure 5-1 comportant une couche de 10 nm de W déposée sur une couche de SiO_2 de 500 nm obtenue par voie thermique. Les valeurs obtenues par la technique dite « quatre pointes » sont représentatives des couches de W de la structure 5-1. Comme attendu, la résistivité de la couche augmente avec la pression d'Ar et gagne deux ordres de grandeurs au passage de la phase α -W à β -W entre 2 et 20 mTorr. Ces mesures étant réalisées plusieurs jours après dépôt, l'exposition à l'atmosphère a pu provoquer l'oxydation et/ou le « chargement » en eau des couches. Ceci pourrait notamment expliquer la très forte valeur associée à la structure la plus poreuse déposée sous une pression d'Ar de 60 mTorr mais aussi valider les valeurs mesurées pour la phase β -W un ordre de grandeur supérieures aux valeurs de la littérature [15].

P_{Ar}	ρ_s
2 mTorr	25,3 $\mu\Omega.cm$
20 mTorr	3,1.10 ³ $\mu\Omega.cm$
30 mTorr	4,7.10 ³ $\mu\Omega.cm$
60 mTorr	1,8.10 ⁶ $\mu\Omega.cm$

Tab. 5.4 – Valeurs de résistivité des couches de W déposées par la technique PVD sous différentes pressions d'Ar

Puisque nous visons une application de collage direct de ces couches, la rugosité des surfaces de la structure 5-1 a été estimée par AFM sur des scans de taille $1 \times 1 \mu m^2$. La figure 5.14 montre les différents scans et rapporte les valeurs statistiques de RMS et de PV associées à chacune de ces surfaces. Toutes les valeurs de RMS sont strictement inférieures à 0,6 nm, ce qui garantit le collage direct des surfaces des couches de W à RT et sous atmosphère ambiante à la vue des résultats du chapitre 2. Deux morphologies différentes peuvent être distinguées : une surface homogène composée de nanograins dans le cas des couches obtenues pour les pressions P_{Ar} de 20, 30 et 60 mTorr et un dépôt bisaphé avec la présence de cristallites en relief dans le cas de la couche déposée à 2 mTorr. Ces morphologies sont en accord avec celles observées pour de faibles épaisseurs déposées dans la littérature pour chacune des phases α -W et β -W [53].

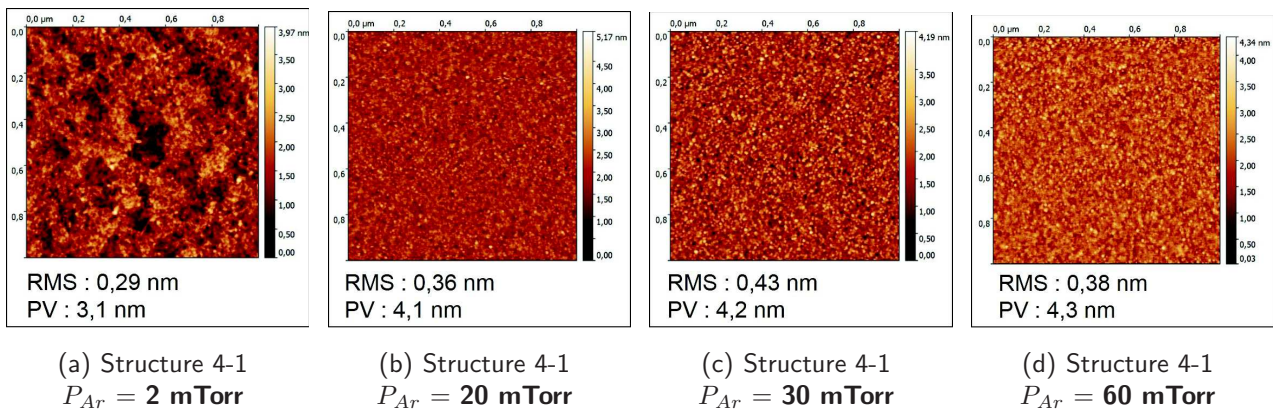


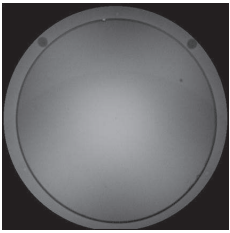
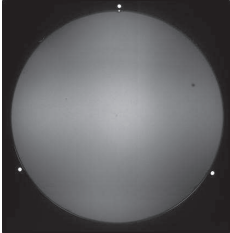
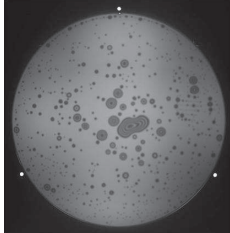
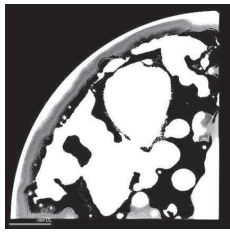
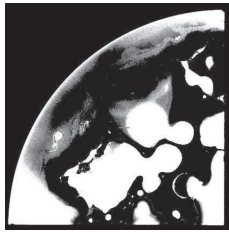
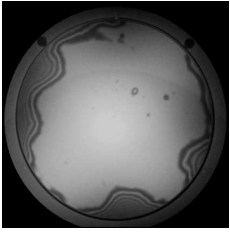
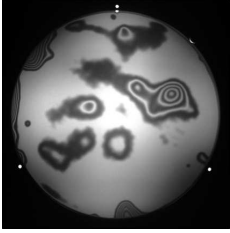
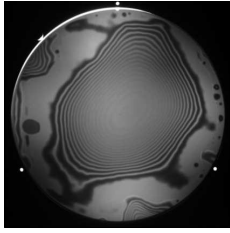

Fig. 5.14 – Scans AFM et valeurs statistiques des topologies de surfaces de couches de W déposées par la technique PVD sous différentes pressions d'Ar

Par l'utilisation de différents moyens de caractérisation, nous avons déterminé différents points de procédé permettant de déposer la phase α -W ou β -W en jouant sur la pression d'Ar au moment du dépôt par la technique PVD. Nous avons également vérifié de nombreuses propriétés relatives à chacune de ces deux phases en termes de contraintes, densité, résistivité et morphologie. Nous allons maintenant étudier le comportement de couches de W déposées à des pressions P_{Ar} de 2 et 30 mTorr en environnement de collage.

5.3.2 | Comportement des différentes phases de W en environnement de collage

Comme nous l'avons développé dans la partie 5.1, les propriétés de diffusion du W ne permettent pas de sceller le collage suivant les mêmes mécanismes que dans le cas du Cu. C'est pourquoi, le changement de phase $\alpha\text{-W} \rightarrow \beta\text{-W}$ est très intéressant à considérer puisqu'aucune diffusion longue distance n'est activée dans cette transformation. L'objectif serait donc de sceller l'assemblage à une température inférieure à 400°C grâce à ce mécanisme. L'étude de la structure collée 5-5 va permettre d'évaluer la faisabilité de ce procédé (table 5.3).

La table 5.5 présente l'ensemble de l'étude de défautuosité menée sur les deux variantes de couches de W déposées sous des pressions P_{Ar} différentes et comportant les phases $\alpha\text{-W}$ et $\beta\text{-W}$. Le début de l'étude est faite sur des assemblages dit « pleine plaque » puis les structures sont découpées en quarts avant d'être soumis à des températures supérieures à 400°C. Les recuits sont successifs, d'une durée de deux heures, tous les 100°C de RT à 800°C. Un retour à RT est effectué après chaque pallier en température afin d'observer la défautuosité par IR ou SAM. Suite aux études menées précédemment au laboratoire, la mise en œuvre de la technique SAM n'a été faite que sur les assemblages recuits post-collage à des températures supérieures à 400°C évitant ainsi l'entrée de l'eau par les bords des structures [23].

T_{rec}	RT	+ 2h-100°C	+ 2h-300°C	+ 2h-500°C	+ 2h-800°C
P_{Ar} 2 mTorr Phase $\alpha\text{-W}$					
P_{Ar} 30 mTorr Phase $\beta\text{-W}$					Décollement

Tab. 5.5 – Clichés IR et scans SAM de la structure 5-5 comportant des couches de W déposées sous des pressions d'Ar de 2 et 30 mTorr

La structure 5-5 comportant les couches de $\alpha\text{-W}$ ne présente qu'un unique défaut particulière sur l'entière surface des substrats après la mise en contact des surfaces à RT. En accord avec les résultats des études antérieures menées au laboratoire, une défautuosité apparaît à partir de 300°C. La taille de ces défauts ne fait qu'augmenter avec l'ajout d'un budget thermique jusqu'à 800°C. L'assemblage contenant les couches de $\beta\text{-W}$ présente des défauts périphériques dès la mise en contact des surfaces à RT. Ceci peut être lié à un problème d'uniformité du dépôt ou à une plus forte rugosité en bord de plaque. Le recuit à 100°C améliore l'adhérence en bords d'assemblage mais des défauts apparaissent au centre de l'assemblage. La défautuosité ne fait qu'augmenter avec le budget thermique pour finalement mener au décollement des substrats à 800°C.

L'ouverture après le recuit post-collage à 300°C de l'assemblage contenant initialement les couches de β -W a permis la caractérisation de la phase présente. Les spectres DRX montrent bien que seule la phase α -W est détectée (spectres non montrés ici). Cependant, ce changement de phase n'a pas permis de sceller l'assemblage à basse température. Un autre effet menant à l'apparition de la défautuosité semble prédominer dans notre configuration. C'est que nous allons chercher à contrôler et à minimiser dans la suite de l'étude en travaillant sur la nature des oxydes mis en contact lors du procédé de collage direct.

5.4 | Contrôle de la stœchiométrie d'oxyde WO_x surfacique

Comme nous l'avons vu dans la partie 5.1, les phases de WO_x sont nombreuses et n'ont pas toutes la même stabilité en température. Un moyen de contrôler finement les phases de WO_x est le dépôt par la technique de *reactive-PVD* réalisé à l'un d'un plasma composé d'un mélange d'Ar et d'O₂. Selon les proportions de chacun des gaz injectés dans la chambre, la stœchiométrie de la couche sera différente. Nous pouvons tirer parti du fait que cette couche peut être réalisée directement dans le même bâti de dépôt⁴. Tout comme dans la partie précédente, nous allons séparer notre étude en deux parties consistant en la caractérisation des couches minces en surface libre puis en environnement de collage.

5.4.1 | Impact du ratio des débits de gaz incorporés dans le plasma de dépôt sur la phase de WO_x déposée

L'une des hypothèses proposée pour expliquer la défautuosité apparaissant pour des températures de recuits post-collage supérieures à 300°C est liée à la non-stabilité de l'oxyde de tungstène natif piégé au niveau de l'interface de collage. Nous allons maintenant étudier le comportement de différents oxydes obtenus sous des ratios de débits de gaz (O₂:Ar) r_d différents.

Configuration initiale des couches de WO_x après dépôt

Trois variantes de r_d ont été testées pour deux épaisseurs différentes (structures 5-3 et 5-4 en table 5.2). Les couches de la structure 5-4 ont été caractérisées par les techniques d'analyse nucléaires RBS et NRA. La table 5.6 montre les concentrations atomiques obtenues pour les trois échantillons déposés selon des ratios de débits r_d de 0, 15 et 25 % (définis en équation 5.1). Comme attendu, la référence ne comporte que très peu d'O en dehors de l'oxydation native surfacique et/ou une pollution apportée par le faisceau dans la chambre d'analyse au cours de la mesure. Les deux autres échantillons varient sensiblement en concentration atomique d'O montrant ainsi que le ratio r_d est un moyen de contrôler la stœchiométrie des couches de WO_x.

Cette analyse fine de la stœchiométrie des couches peut être également corroborée par les analyses ToF-SIMS menées sur les mêmes variantes de la structure 5-4. Les mêmes éléments que dans l'étude précédente sur les couches de W de la structure 5-2 ont été suivis sur les 50 nm de l'épaisseur des couches. La figure 5.15 montre les différents profils obtenus. Comme pressenti, la référence déposée avec un ratio de débits r_d de 0 % (figure 5.15(a)) est très proche des résultats obtenus sur la variante de W composée de la phase α -W dans la partie 5.3 (figure 5.13(a)). Ceci est en bon accord avec le fait que peu d'O est inclus dans cette couche durant le dépôt et que la pression totale dans la chambre est maintenue constante à 2 mTorr. Les deux autres variantes de r_d (figures 5.15(b) et 5.15(c)) montrent naturellement la présence d'O dans les couches mais également dans une moindre proportion d'H et de

4. Ces développements technologiques ont fait l'objet d'une demande de brevet français [57]

r_d	% at. de W (par RBS)	% at. de O (par NRA)	Ratio O/W
0 %	$95,8 \pm 3,3$	$4,2 \pm 0,2$	$0,04 \pm 0,01$
15 %	$23,4 \pm 0,8$	$76,6 \pm 4,6$	$3,27 \pm 0,3$
25 %	$21,9 \pm 0,8$	$78,1 \pm 4,6$	$3,56 \pm 0,3$

Tab. 5.6 – Pourcentages atomiques de W et de O présents dans les couches de WO_x de la structure 5-4 déposées sous différents ratios de débits r_d

groupe OH. Ceci peut être également interprété par une « reprise » en eau analogue au comportement des couches de SiO_2 déposées à basse température [56]. Très peu de contaminants sont présents dans ces deux couches contrairement à ce que nous avons observé dans la couche de β -W déposée sous une pression P_{Ar} de 60 mTorr (figure 5.13(b)).

La densité et l'épaisseur des couches de WO_x ont été évaluées par la technique XRR. La figure 5.16 montre les épaisseurs et les densités obtenues pour les trois variantes de ratios de débits r_d des couches de WO_x de la structure 5-3. Un modèle bi-couche W/ WO_x est utilisé pour notre référence déposée sous un ratio de débits r_d de 0 % alors qu'un modèle monocouche WO_x est utilisé pour les deux autres variantes. L'épaisseur cible de 5 nm a été respectée dans tous les cas. La référence montre une couche de W à la densité théorique de la phase α -W et un oxyde surfacique fin très proche de la densité du WO_3 . Les deux autres variantes montrent des densités plus faibles que WO_3 , ce qui confirme que ces deux dépôts sont plus riches en oxygène et que leur stœchiométrie est proche de WO_{3+x} avec $0 < x < 1$, comme nous l'avons mesuré par les techniques RBS et NRA.

La résistivité des couches de WO_x est également caractéristique de la concentration en O contenue au sein de ces couches [42, 58]. La technique de mesure dite « quatre pointes » a ainsi été mise en œuvre sur une structure très proche de la structure 5-4 mais comportant une couche de SiO_2 de 500 nm d'épaisseur entre la couche de WO_x et le substrat de Si. La table 5.7 présente les valeurs obtenues pour les différentes couches déposées selon différents ratios de débits r_d par la technique de *reactive-PVD*. Nous pouvons noter qu'en accord avec la littérature, la résistivité des phases de WO_x augmente avec la teneur en O des couches. La valeur obtenue pour la référence est en accord avec la valeur obtenue sur la couche contenant la phase α -W dans la partie 5.3 précédente. Les résistivités des couches déposées selon un ratio de débit r_d de 15 et 25 % correspondent respectivement à celles d'un oxyde conducteur et d'un diélectrique. Nous remarquons également que la résistivité de la variante à 15 % est très proche de celle obtenue pour la phase β -W déposée à la pression P_{Ar} de 20 mTorr (table 5.4).

La cristallinité des couches de WO_x des structures 5-3 et 5-4 a été caractérisée dans son état initial après dépôt par la technique DRX. Les mêmes spectres sont obtenues pour les deux structures. La figure 5.17 montre les spectres θ - 2θ obtenus pour les différentes variantes de ratios de débits r_d étudiées de la structure 5-3. Le pic détecté pour notre référence confirme bien la présence de la phase α -W dans le film. Aucun pic n'est repéré pour les deux autres variantes, ce qui nous laisse penser que ces dépôts sont amorphes dans leur état initial à RT. Nous verrons comment ces différentes phases amorphes évoluent en température dans la suite du chapitre.

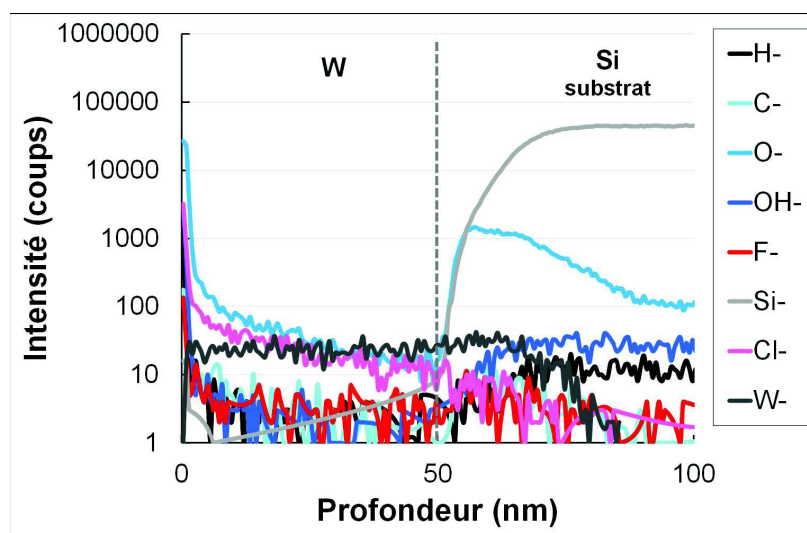
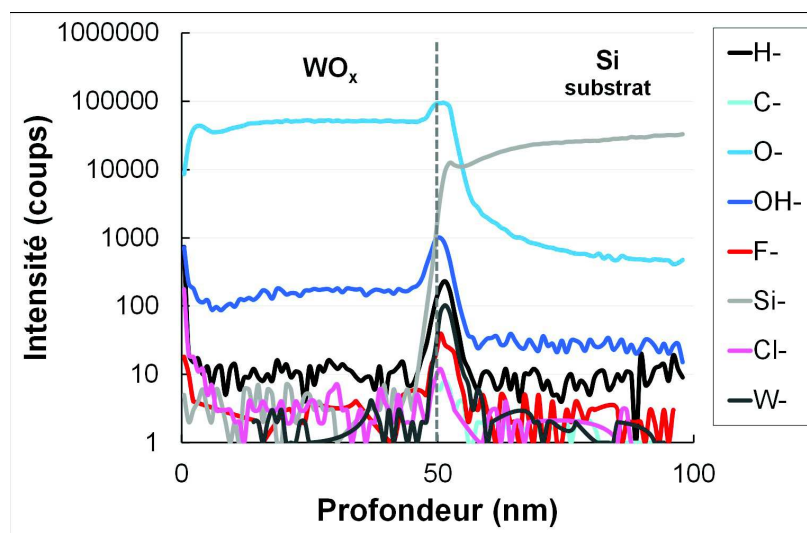
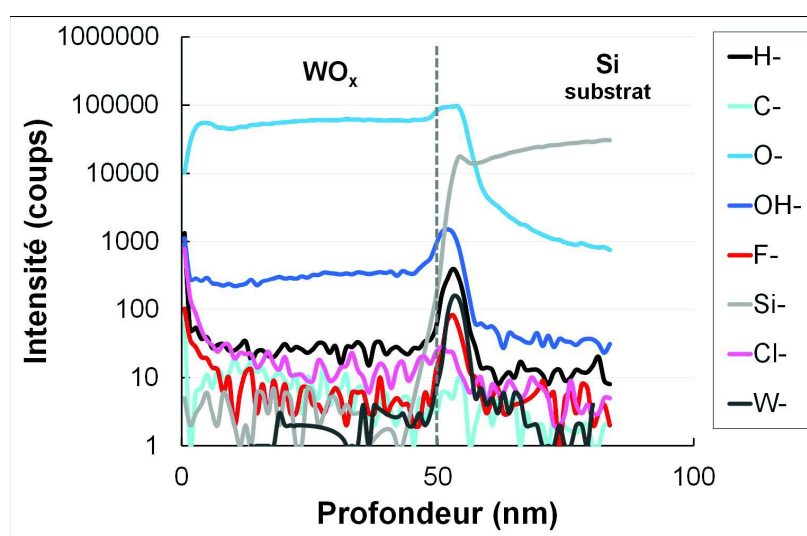
(a) Structure 5-4 - $r_d = 0\%$ (b) Structure 5-4 - $r_d = 15\%$ (c) Structure 5-4 - $r_d = 25\%$

Fig. 5.15 – Profils ToF-SIMS des couches de WO_x de la structure 5-4 obtenues sous différents ratios de débits r_d par la technique *reactive-PVD*

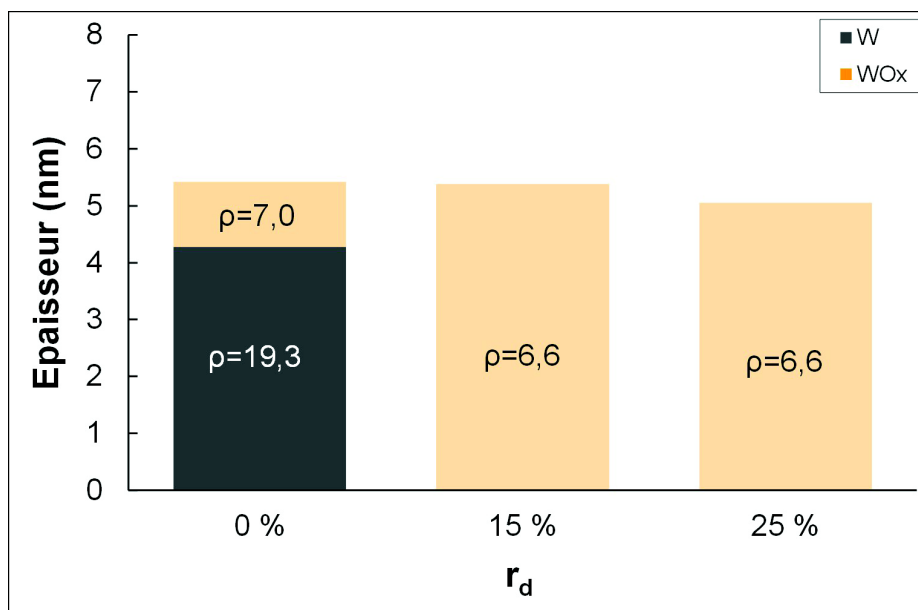


Fig. 5.16 – Mesure d'épaisseurs et de densités des trois variantes de couches de WO_x déposées selon différents ratios r_d . Les densités sont notées en surbrillance sur les différents matériaux concernés et exprimées en g.cm^{-3} . Les densités ρ théoriques de W , WO_2 et WO_3 sont respectivement de $19,25 \text{ g.cm}^{-3}$, $10,82 \text{ g.cm}^{-3}$ et $7,16 \text{ g.cm}^{-3}$

r_d	ρ_s
0 %	$2,5.10^{-5} \Omega.\text{cm}$
15 %	$5,1.10^{-3} \Omega.\text{cm}$
25 %	$3,6.10^5 \Omega.\text{cm}$

Tab. 5.7 – Valeurs de résistivité des couches de WO_x déposées par la technique *reactive-PVD* sous différentes ratios de débits de gaz r_d

Puisque l'application visée est le collage de ces couches par le procédé de collage direct, la topologie des surfaces a également été mesurée par AFM. La figure 5.18 montre les scans AFM de taille $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ des surfaces de la structures 5-3 obtenues à différentes variantes de ratios de débits r_d . Les valeurs statistiques de RMS et PV sont également présentées sur cette même figure. Comme prévu, nous retrouvons une morphologie biphasée sur notre référence très similaire à celle de la couche de W déposée sous P_{Ar} à 2 mTorr (figure 5.18(a)). Les deux autres variantes présentent des morphologies très similaires à des oxydes déposés amorphes (figures 5.18(b) et 5.18(c)). Dans tous les cas, les valeurs de rugosité sont compatibles avec le collage direct des surfaces à RT sous atmosphère ambiante comme nous l'avons déjà montré dans le chapitre 2.

La mise en œuvre des différentes caractérisations a montré qu'il était possible d'obtenir différentes phases de WO_x par la technique de *reactive-PVD*. Nous avons ainsi prouvé que notre référence est composée de $\alpha\text{-W}$ et qu'elle possède un oxyde natif proche de WO_3 . Les autres variantes sont sous-stœchiométriques et amorphes après dépôt. Nous allons maintenant caractériser leur comportement

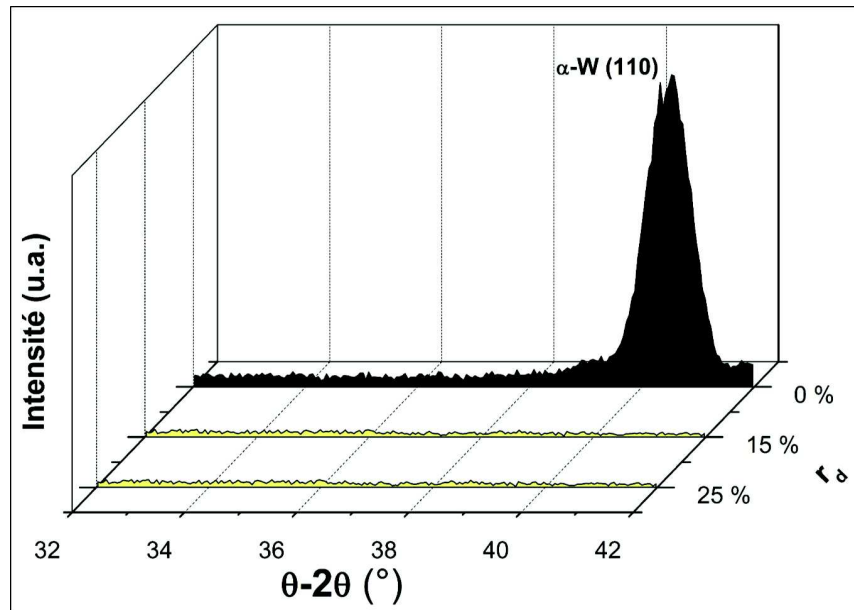


Fig. 5.17 – Spectres DRX θ - 2θ des couches de WO_x de la structure 5-3 obtenues à différents ratios de débits r_d par la technique de *reactive-PVD*

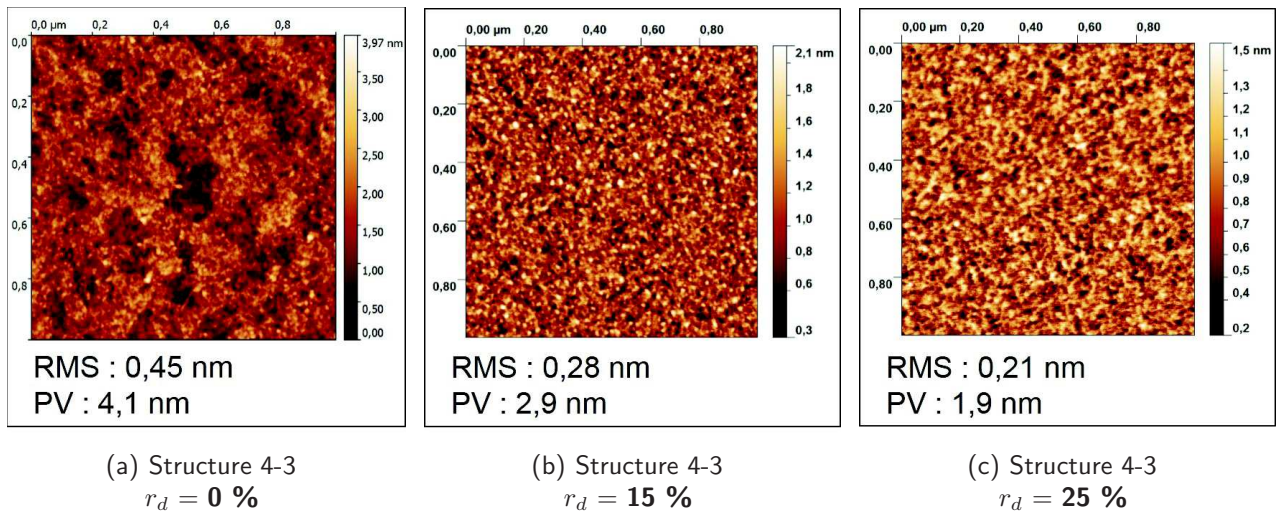


Fig. 5.18 – Scans AFM et valeurs statistiques des topologies de surfaces des couches de WO_x déposées par la technique *reactive-PVD* sous différents ratios de débits de gaz r_d

en température en configuration de surfaces libres.

Évolution des couches de WO_x en température

Comme annoncé dans notre première partie bibliographique 5.1, les phases de WO_x ont été très largement étudiées pour leur propriétés électrochromes. En effet, leur structure et leur morphologie entraînent des modification de leur couleur lorsqu'ils sont en contact avec un électrolyte et soumis à une différence de potentiel. L'intercalation d'ions dans la structure modifie les propriétés optiques de ces matériaux [37, 39, 43, 59]. Il a notamment été montré que les changements de phases induits par application de budgets thermiques aux couches de WO_x provoquaient des modifications de ces propriétés [60]. Ces données extraites de la littérature nous ont motivés à caractériser l'évolution des propriétés optiques de nos couches en température.

Seules les deux variantes de la structure 5-4 obtenues selon les ratios de débits r_d de 15 et 25 % ont été caractérisées par ellipsométrie. Tous les échantillons ont été clivés à partir du même substrat initial puis recuits sous N_2 pendant deux heures à des températures comprises entre 100 et 600°C. Un modèle tri-couche Si-SiO₂-WO_x a été utilisé ; la couche de SiO₂ étant représentative de l'oxyde natif sur lequel la couche est déposée. De façon surprenante, l'épaisseur de cette couche est négligeable jusqu'à 300°C puis augmente progressivement pour les deux structures jusqu'à 600°C (voir table 5.8).

r_d	Matériaux	RT	300°C	400°C	500°C	600°C
15 %	WO _x	58,2 nm	60,3 nm	58 nm	58 nm	58 nm
	sub-SiO ₂	0 nm	0 nm	1,7 nm	6,6 nm	4,95 nm
25 %	WO _x	50,4nm	51 nm	51 nm	51 nm	51 nm
	sub-SiO ₂	0 nm	0 nm	1,1 nm	4,4 nm	7,8 nm

Tab. 5.8 – Épaisseurs « fittées » de WO_x et de SiO₂ enterrées extraites à partir des lois d'indices n et k obtenues en fonction de la température de recuit par la technique d'ellipsométrie

Les deux figures 5.19(a) et 5.19(b) montrent les lois d'indices respectives des couches obtenues sous des ratios de débit de 15 et 25%. Ces deux variantes ont des comportements différents initialement à RT puisque la variante à 15% présente des lois d'indice caractéristiques d'un matériau transparent conducteur (*Transparent Conducting Oxide* – TCO – en termes anglophones) [61] alors que la variante à 25% montre un comportement de pur diélectrique [51, chap1] en bon accord avec les valeurs de résistivité mesurées (table 5.7). Par ailleurs, BENDER *et al.* ont montré que la valeur de la pente de l'indice complexe k pour les hautes longueurs d'onde augmente lorsque la résistivité d'une couche de TCO diminue [61]. La variante déposée à r_d de 15 % montre un comportement de diélectrique à 400°C pour finalement suivre une loi de TCO fortement conducteur pour les températures supérieures (figure 5.19(a)). Seul un recuit à des températures supérieures ou égales à 500°C offre un comportement de TCO aux couches de WO_x déposées selon le débit r_d de 25 % (montré aux températures RT, 400°C et 600 °C sur figure 5.19(b)).

Nous pouvons formuler l'hypothèse que ces changements de comportements optiques sont liés à des mécanismes de perte d'O du film de WO_x durant les recuits. Ceci expliquerait notamment l'obtention de *fits* de meilleure qualité lors de l'ajout d'une sous-couche de SiO₂ dans les modèles (table 5.8). Puisque les phases de WO_x sont plus conductrices lors de la diminution de leur degré d'oxydation [58], la perte d'O pourrait également conduire à la détection de lois d'indice de type TCO. Nous allons chercher à confirmer cette hypothèse par l'utilisation de la technique de spectroscopie IR.

Pour cela, nous avons utilisé la technique IR-ATR sur la structure 5-3 sur des échantillons clivés à partir de la même couche de WO_x initiale. Puisqu'un recuit de deux heures à 500°C modifie les lois d'indice des deux variantes de ratios de débits r_d de 15 et 25%, l'analyse a été menée sur des échantillons avant et après ce traitement thermique (figure 5.20). Sur la plage spectrale analysée s'étendant de 700 à 1300 cm⁻¹, différentes bandes d'absorption peuvent être repérées, caractéristiques des liaisons Si–O–Si

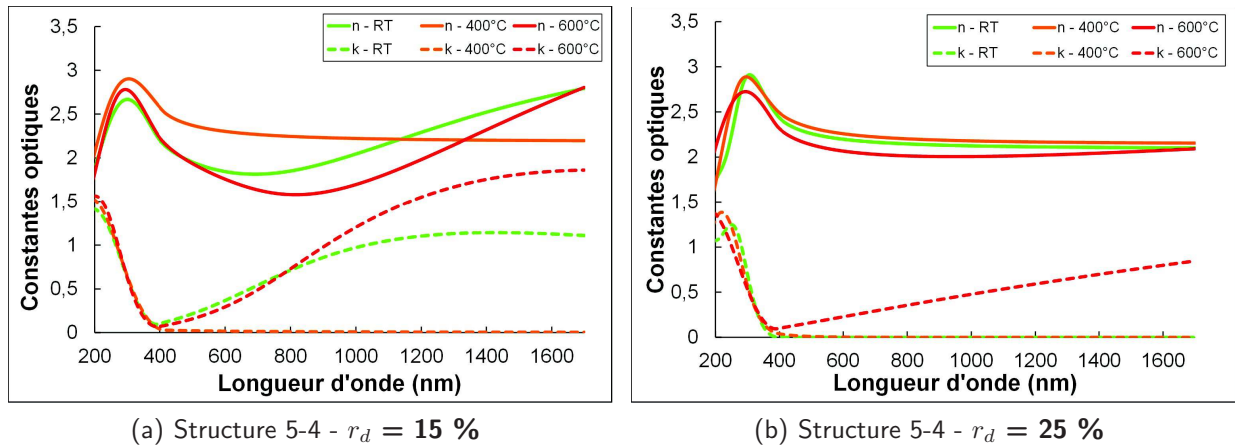


Fig. 5.19 – Lois d'indice réels n et complexes k des couches de WO_x de la structure 5-4 déposées à différents ratios de débits de gaz r_d et recuites à différentes températures post-dépôt

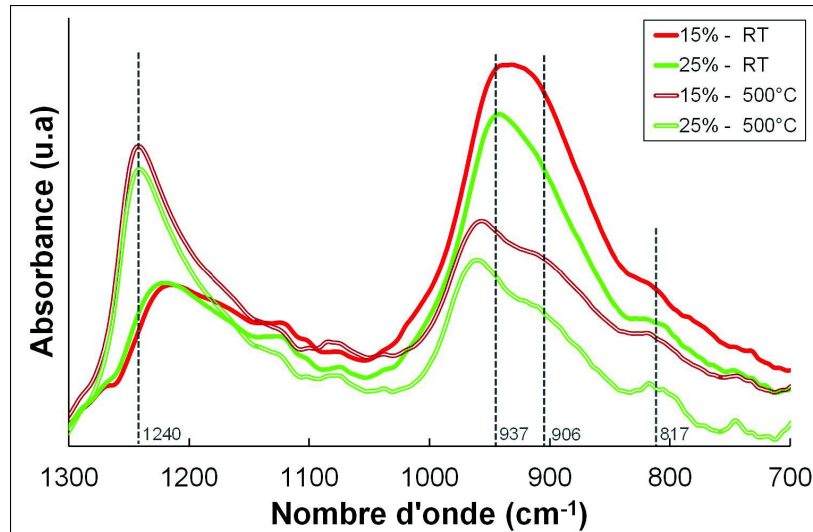


Fig. 5.20 – Spectres IR-ATR obtenues sur les couches de WO_x de la structure 5-3 déposées selon les différents ratios de débits r_d de 15 et 25%

et W–O–W. Nous pouvons ainsi noter que :

- La large bande d'absorption s'étendant de 1050 à 1260 cm⁻¹ mesurée pour les deux variantes dans la configuration non recuite est due à la présence d'un oxyde natif sur les substrats de Si avant dépôt des couches de WO_x. La largeur de cette bande est due au comportement amorphe de cette couche d'oxyde native et à la large distribution des angles de liaisons Si–O–Si la composant [62, chap 5]. Ceci n'est pas en accord avec les résultats obtenus à RT en ellipsométrie (table 5.8) manquant peut-être de sensibilité dans la détection de cet oxyde natif.
- Avec l'application du recuit, nous observons une augmentation globale de l'intensité de la bande d'absorption Si–O–Si. Ceci peut être attribuer à l'augmentation de l'épaisseur de la couche de SiO_x présente sous la couche de WO_x. L'émergence d'une bande majoritaire aux environs de 1240 cm⁻¹ semble indiquer que sa stœchiométrie est proche de celle du SiO₂ sur les échantillons recuits [62, chap 5].

- La large bande d'absorption observée dans la gamme de 1030 à 730 cm^{-1} sur les échantillons non recuits semble contenir plusieurs contributions. Nous pouvons repérer ainsi des bandes majoritaires à 937 et 906 cm^{-1} associées aux modes de vibrations en étirements des liaisons W–O en environnement hydraté. En effet, il a été montré que des liaisons W–O plus courtes existaient dans les couches de WO_x lorsque de l'eau était liée à la structure du matériau [48]. La forte absorption de ces deux bandes semblent confirmer la présence d'eau dans nos films comme nous avons pu le vérifier précédemment par la technique SIMS (figure 5.15). Une dernière contribution de faible absorption est visible aux environs de 813 cm^{-1} correspondant au mode transversal de vibration des liaisons W–O–W peu visible en mode ATR [49].
- Une diminution globale des bandes d'absorption relatives aux liaisons W–O est observé par l'application du recuit ce qui est cohérent avec une perte de l'O de la couche de WO_x . Cette perte semble être liée à l'épaississement de la couche de SiO_2 présente sous la couche de WO_x .

Afin de déterminer si la perte en O conduit à un changement de stœchiométrie de la couche de WO_x , des analyses ToF-SIMS ont été conduites sur la structure 5-4 déposée sous un ratio de débit r_d de 15% puis recuite deux heures à différentes températures comprises entre RT et 500°C. Nous nous sommes principalement focalisé sur la détection des ions $^{18}\text{O}^-$ et sur celui de WO_2^- représentatifs, du ratio atomique W/O de la couche. La figure 5.21(a) présente les profils SIMS de ces deux éléments pour des couches en configuration initiale à RT et recuites à 500°C. Les courbes ont été normalisées selon l'intensité de WO_2^- . Nous pouvons noter que l'intensité du profil de $^{18}\text{O}^-$ varie avec le recuit de la structure. Le ratio d'intensité $^{18}\text{O}^-/\text{WO}_2^-$ obtenu par ToF-SIMS sur la structure non recuite a ensuite été comparé à celui obtenu par la mise en œuvre des techniques RBS et NRA. Nous avons pu ainsi déduire l'évolution du ratio atomique de O/W en fonction de la température de recuit (figure 5.21(b)). Ces résultats confirment la perte d'O de la couche de WO_x pour des températures comprises entre 300 et 500°C avec un état final proche de la stœchiométrie de WO_3 .

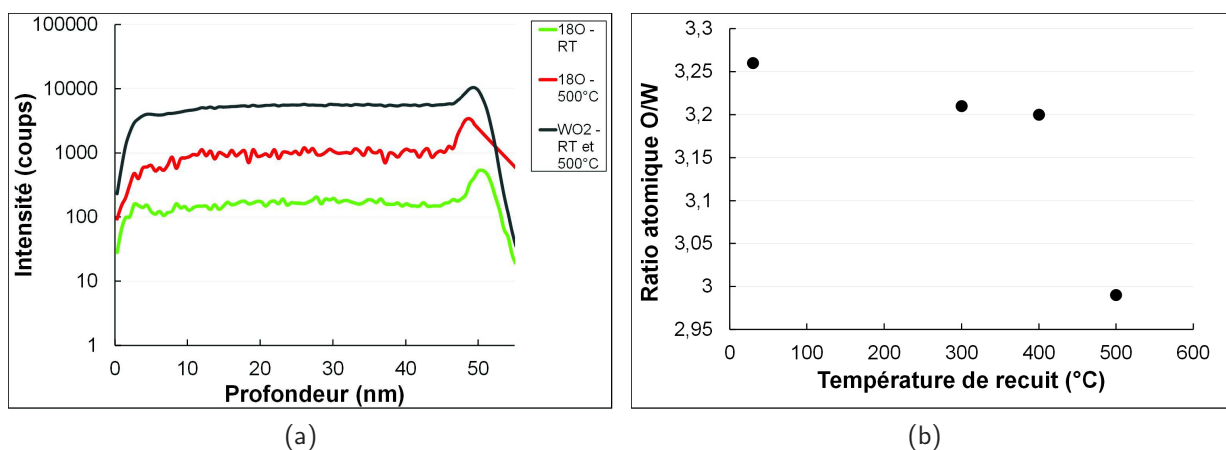


Fig. 5.21 – (a) Profils ToF-SIMS des éléments WO_2^- et $^{18}\text{O}^-$ de couches de WO_x déposées sous un ratio de débit r_d de 15 % à RT et post-recuit de deux heures à 500°C (b) Évolution selon la température de recuit post-dépôt de la stœchiométrie de la couche de WO_x déposée sous un ratio de débit r_d de 15 %

Cristallisation des couches amorphes

Puisque la littérature prédit la cristallisation des couches de WO_x déposées amorphes à RT [36, 42], nous avons réalisé une étude de diffraction afin de déterminer l'évolution des phases présentes dans les couches de la structure 5-4 au cours des recuits post-dépôt de RT à 600°C. Seules les variantes de r_d de 15 et 25 % ont été caractérisées. La figure 5.22 montre les spectres θ - 2θ mesurés en incidence rasante ($\Omega = 1^\circ$) *in-situ* en fonction de la température de recuit. Les recuits sont réalisés sous un vide secondaire de 7.10^{-5} Torr tous les 30°C en respectant des paliers de quatorze minutes pour chaque température.

Les deux structures ont un caractère amorphe dans la gamme allant de RT à 340°C (courbes cyan sur les figures 5.22(a) et 5.22(b)). A partir de 370°C, les deux couches cristallisent selon des phases différentes. Effectivement, la variante contenant la couche déposée avec un ratio de débit r_d de 15% cristallise selon une phase monoclinique m-WO₃ si nous indexons les pics de diffraction observés à l'aide de la fiche ICDD 01-072-0677 (courbes vertes sur la figure 5.22(a)). La variante à 25% cristallise quant à elle selon la phase quadratique t-WO₃ si nous nous référons à la fiche ICDD 01-089-4481 (courbes jaunes sur la figure 5.22(b)). Cette étude de diffraction montre bien que les couches de WO_x déposées sous différents ratio de débit r_d sont différentes et ont un comportement en température différent.

La mise en œuvre de ces différentes caractérisations ont montré que les deux phases de WO_x obtenues par la technique de *reactive-PVD* ont des comportements différents en température. Nous allons maintenant explorer leur comportement dans l'environnement encapsulé du collage.

5.4.2 | Comportement des différentes phases de WO_x en environnement de collage

Le but de cette partie est d'étudier le comportement des différentes phases de WO_x obtenues par la technique de *reactive-PVD* dans l'environnement du collage. La table 5.9 montre l'ensemble de l'étude de défektivité menée sur la structure 5-6 (définie en table 5.3). L'étude a été faite sur des quarts d'assemblage découpés juste après collage à RT. Cherchant à limiter les contacts avec l'eau liquide afin d'éviter le décollement en bords d'assemblage [23], la technique SAM n'a été mise en œuvre que pour des températures de recuits supérieures ou égales à 500°C. Les traitements thermiques consistent en des recuits successifs à des températures comprises entre RT et 1000°C.

La structure de référence contenant des couches de WO_x déposées avec un ratio de débits r_d de 0 % montre un comportement semblable à ce qui a été observé dans l'étude précédente avec l'apparition de la défektivité à partir de la température de 300°C. Ceci est en accord avec le fait que la microstructure de cette couche est composée d'une couche de α -W et d'une couche d'oxyde native non contrôlée. La variante aux couches de WO_x déposées sous un ratio de débit r_d de 25 % ne présente aucun défaut jusqu'à 400°C mais se décolle progressivement entre 500 et 700°C. Le résultat obtenu sur l'assemblage contenant des couches de WO_x obtenues avec un ratio de débit r_d de 15 % est exceptionnel puisqu'aucune défektivité n'est détectée jusqu'à la température de 1000°C.

Cette étude est naturellement à coupler à l'évolution de la tenue mécanique de ces assemblages durant les traitements thermiques post-collage. La figure 5.23 montre les énergies de fracture G_c estimée par la technique DCB pour les trois variantes de ratios de débits r_d étudiées et des recuits post-collage de deux heures à des températures comprises entre RT et 500°C. Nous retrouvons des résultats similaires aux collages W-W publiés dans la littérature [24, chap 3] pour notre référence ($r_d = 0\%$) avec une énergie faible d'environ 0,3 J.m⁻² ne se renforçant pas avec l'apport de budget thermique à des températures inférieures à 500°C. Les structures consistant au collage de couches

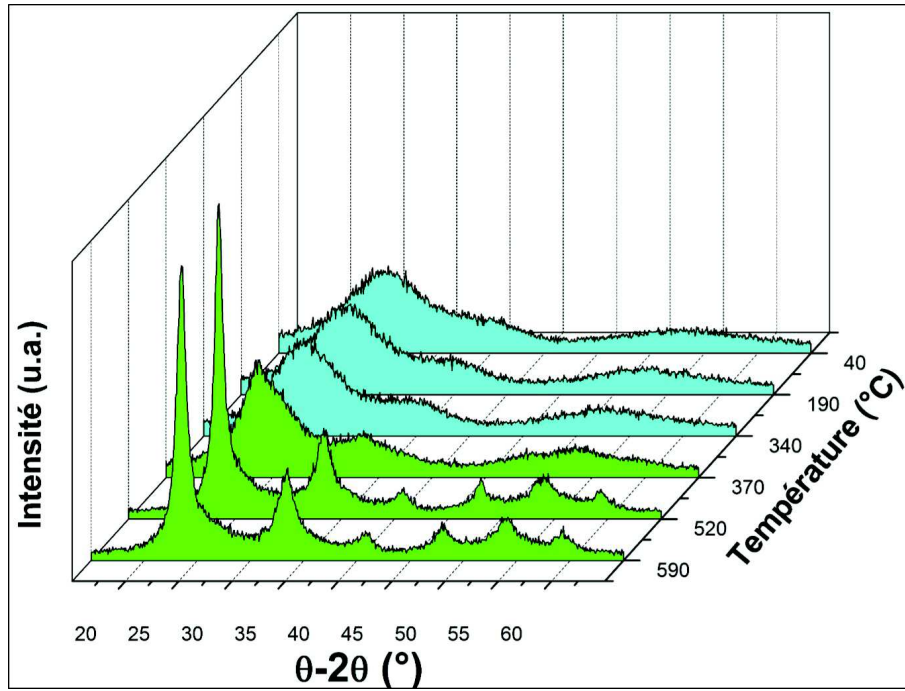
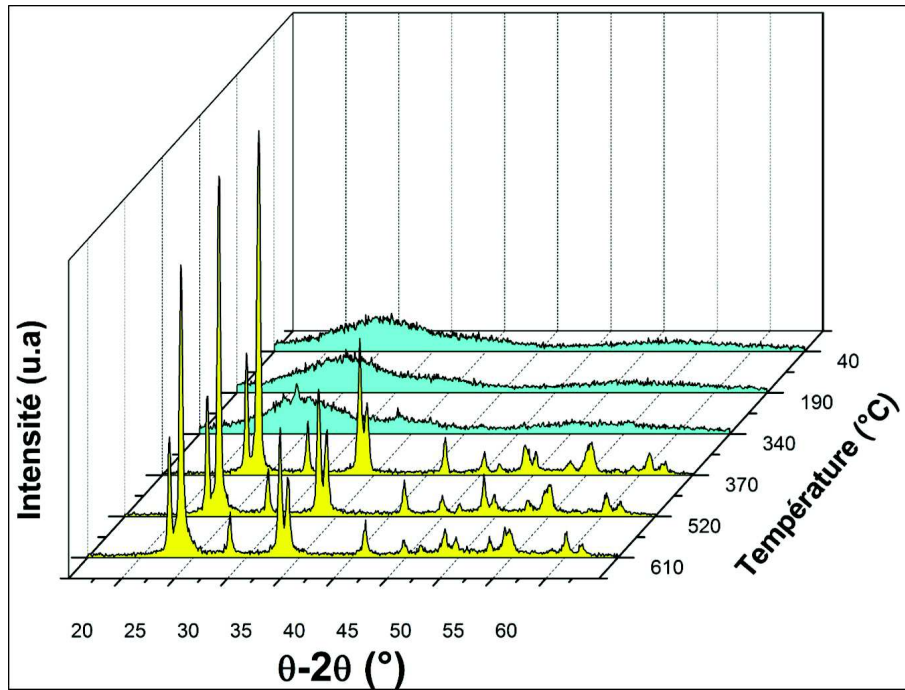
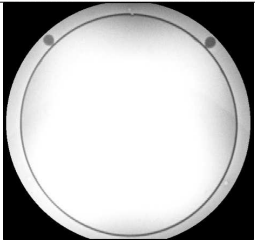
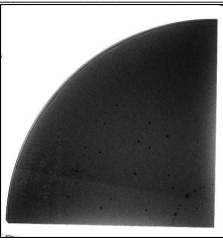
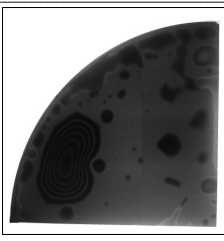
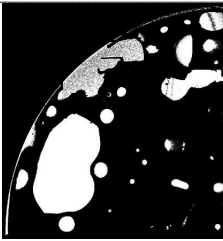
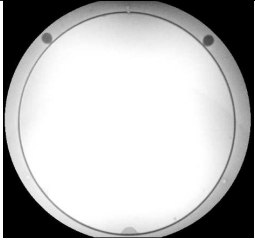
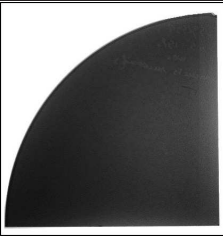
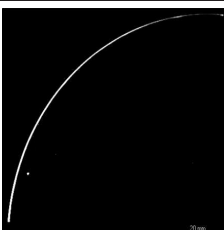

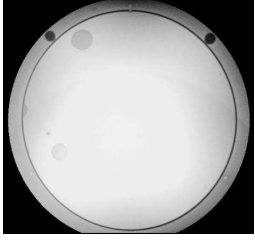
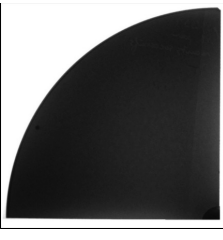
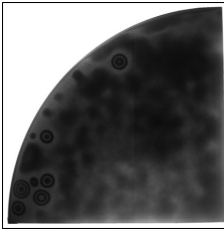
(a) Structure 5-4 - $r_d = 15 \%$ (b) Structure 5-4 - $r_d = 25 \%$

Fig. 5.22 – Spectres DRX $\theta-2\theta$ mesurés *in-situ* en température de couches de WO_x de la structure 5-4 obtenues sous différents ratios de débits r_d

de WO_x obtenues par la technique *reactive-PVD* possèdent une énergie de fracture supérieure dès la température ambiante et qui se renforce régulièrement avec la température. Seule la tenue mécanique de la structure contenant les couches de WO_x déposées sous un ratio de débit r_d de 25% se dégrade à 500°C ; ce qui peut être facilement attribué à l'apparition de la défectuosité à cette même température. Nous pouvons noter que la structure contenant les couches de WO_x déposées sous un ratio de débit r_d

T_{rec}	RT	+ 2h-300°C	+ 2h-500°C	+ 2h-1000°C
$r_d = 0 \%$ Phase α -W				
$r_d = 15 \%$ Phase WO _{3,27}				
$r_d = 25 \%$ Phase WO _{3,56}				Décollement à 700°C

Tab. 5.9 – Clichés IR et scans SAM de la structure 5-6 comportant des couches de WO_x déposées sous différents ratios de débits r_d par la technique *reactive-PVD*

de 15 % possède une tenue mécanique compatible avec le procédé Smart-CutTM pour des températures de recuit comprises entre 100 et 200°C [27].

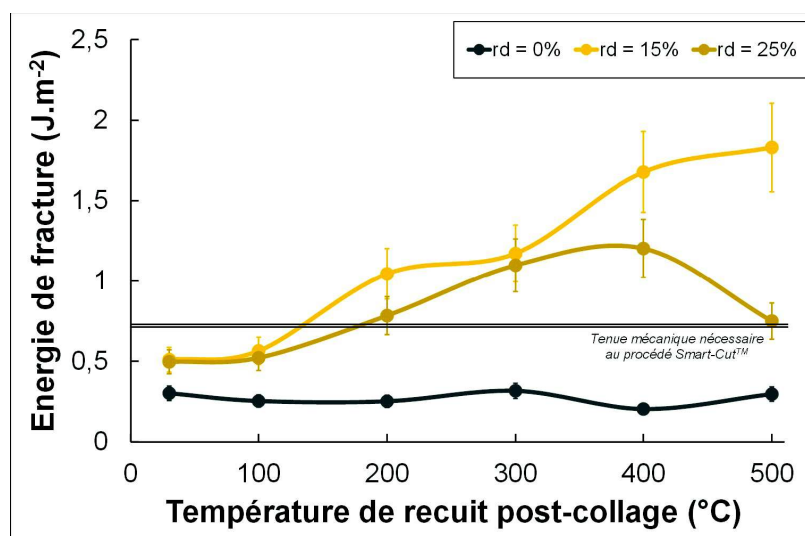


Fig. 5.23 – Évolution de l'énergie de fracture de la structure 5-6 contenant des couches de WO_x déposées sous différents ratios de débits r_d par la technique de *reactive-PVD*. La tenue mécanique nécessaire au procédé Smart-CutTM est extraite de [27]

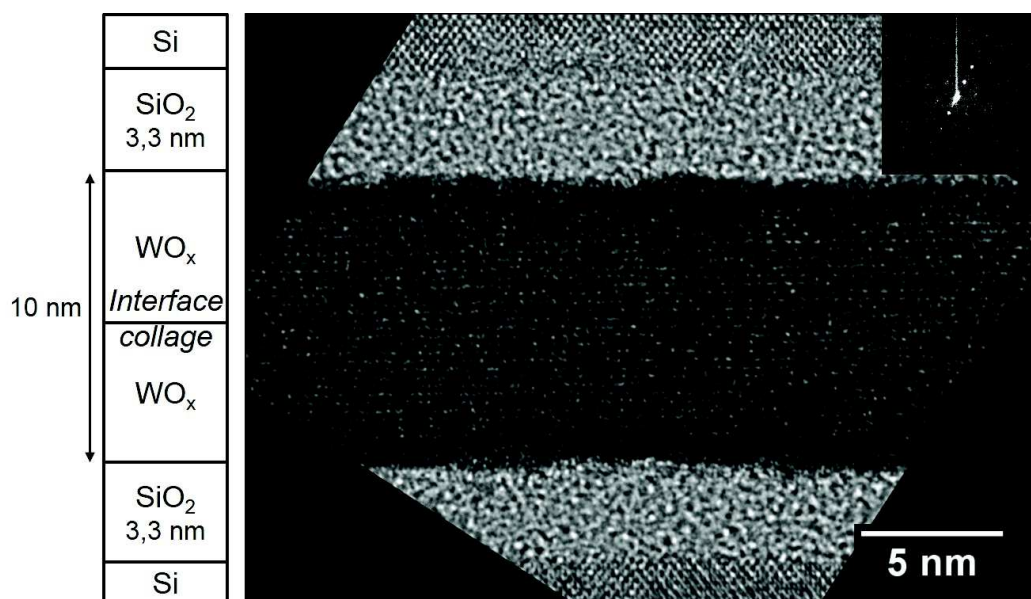


Fig. 5.24 – Coupe MET de la structure 5-6 comprenant des couches de WO_x déposées selon un ratio de débits r_d de 15 %. Le collage a été recuit deux heures à 500°C sous atmosphère inerte.
Insert : Cliché de diffraction électronique obtenue sur la couche de WO_x monocristalline

Devant les premières caractérisations de la variante de ratio de débit r_d à 15%, la morphologie des couches de WO_x déposées selon cette variante puis collées à l'atmosphère ambiante a ensuite été observée par la technique MET en mode imagerie haute résolution (figure 5.24). Une unique couche de WO_x monocristalline (insert de la figure 5.24) est visible sans trace résiduelle de l'interface de collage originelle. L'épaisseur de cette couche est de 10 nm en bon accord avec les épaisseurs collées initialement. De manière inattendue, deux couches amorphes de SiO_2 sont présentes de part et d'autre de cette couche cristallisée. Leur épaisseur de 3,2 nm chacune les distingue facilement de l'oxyde natif présent avant le dépôt des couches WO_x ; dont l'épaisseur est classiquement comprise entre 0,7 et 0,8 nm [63]. Les causes possibles de la création de ces couches amorphes seront discutées dans la partie 5.4.3 suivante.

Nous avons ensuite cherché à caractériser le comportement de cette phase de WO_x comprise entre deux couches de W utilisant la configuration de la structure 5-7 définie en table 5.3. Nous avons couplé notre étude de collage à la réalisation technologique du report d'une couche mince monocristalline de Si par le procédé Smart-CutTM. La figure 5.25 montre la morphologie de la structure observée à faible grossissement par la technique STEM après recuit post-collage de deux heures à 500°C . Nous pouvons distinguer la couche monocristalline de Si de 250 nm d'épaisseur transférée ainsi que les couches de SiO_2 , W et WO_x utilisées pour assembler les deux substrats initiaux. La bonne qualité du transfert montre l'efficacité du scellement utilisant les couches de WO_x déposées par la technique de *reactive-PVD*. A plus fort grossissement (figure 5.26(a)), nous distinguons les deux couches de W ainsi qu'une unique couche de WO_x dont la cristallinité semble différente de la structure précédente. En effet, des nanograins d'orientations différentes sont caractérisés comme le montre les transformées de FOURIER associées sur la figure 5.26(a)⁵. L'interface de collage n'est plus visible sur la largeur de la lame mince observée. De façon surprenante, nous constatons que l'épaisseur de la couche de WO_x est de 14 nm et donc supérieure aux épaisseurs de WO_x collées initialement⁶.

5. La transformée de FOURIER (*Fast Fourier Transform* – FFT – en termes anglophones) est couramment utilisée en imagerie MET puisqu'elle fournit des clichés équivalents à ceux obtenus en mode diffraction électronique

6. Puisque l'imagerie MET est une technique locale d'observation, cette mesure d'épaisseur a été effectuée en de

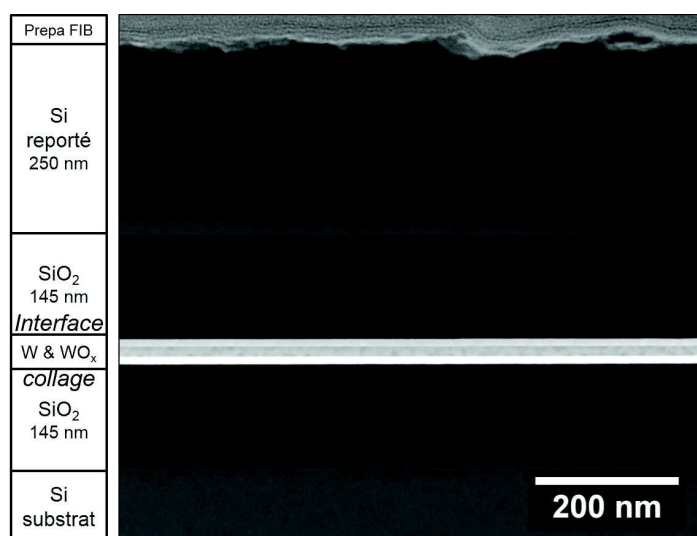


Fig. 5.25 – Cliché en mode imagerie STEM à faible grandissement du report de couche mince de Si monocristalline de la structure 5-7 comprenant des couches de WO_x déposées selon un ratio de débits r_d de 15 %. Le collage a été recuit deux heures à 500°C sous atmosphère inerte

Le phénomène de cristallisation des couches de WO_x de la structure 5-7 déposées sur W étant différent de ce qui est observé dans le cas de la structure 5-6 déposée directement sur Si, nous avons recuit la même structure deux heures à 600°C. La figure 5.26(b) montre la coupe MET obtenue après ce traitement thermique. La même morphologie est observée avec toutefois l'obtention d'une couche de WO_x entièrement recristallisée avec un seul grain présent dans l'épaisseur de la couche (figure 5.26(c) et cliché FFT associé). Ceci semble montrer que le phénomène de cristallisation dépend des couches en contact avec les couches de collage WO_x. Nous pouvons également noter que l'épaisseur de la couche de WO_x recristallisée augmente encore avec l'application de ce recuit à plus haute température et atteint 15,5 nm (mesurée à plusieurs endroits le long de la lame MET).

Nous avons observé un phénomène de cristallisation dépendant de la température de recuit post-collage en fonction du matériau présent sous la couche de WO_x. Pour mieux appréhender le ou les mécanismes en jeu, une structure asymétrique a été imaginée (structure 5-8 définie en table 5.3). Les couches de WO_x ont ainsi été déposées initialement sur une épaisseur de 20 nm de α-W sur l'un des substrats et sur 10 nm de a-Si sur l'autre substrat. L'épaisseur de a-Si a été choisie suivant les résultats d'épaisseurs de SiO₂ mesurées après recuit sur la structure 5-6. Comme dans le cas précédent, le procédé Smart-CutTM a été réalisé sur cette structure. La qualité du transfert a également été jugée satisfaisante.

La figure 5.27 montre la coupe MET réalisée sur cette structure après recuit de deux heures à 500°C. Nous observons à nouveau une unique couche monocristalline de WO_x scellant l'assemblage (figure 5.27(b)). Le contact de la couche de WO_x avec une couche de Si semble donc avoir un impact sur la température d'obtention de la phase monocristalline. Un bi-couche composé de deux couches amorphes est visible à l'emplacement initial de la couche de a-Si de 10 nm. Les conditions d'observation ont été choisies pour permettre la distinction des couches de SiO₂ et de a-Si, les faisant apparaître respectivement avec un contraste clair et sombre. Leurs épaisseurs respectives sont de 12 nm et 5,5 nm

multiples endroits le long de la lame MET

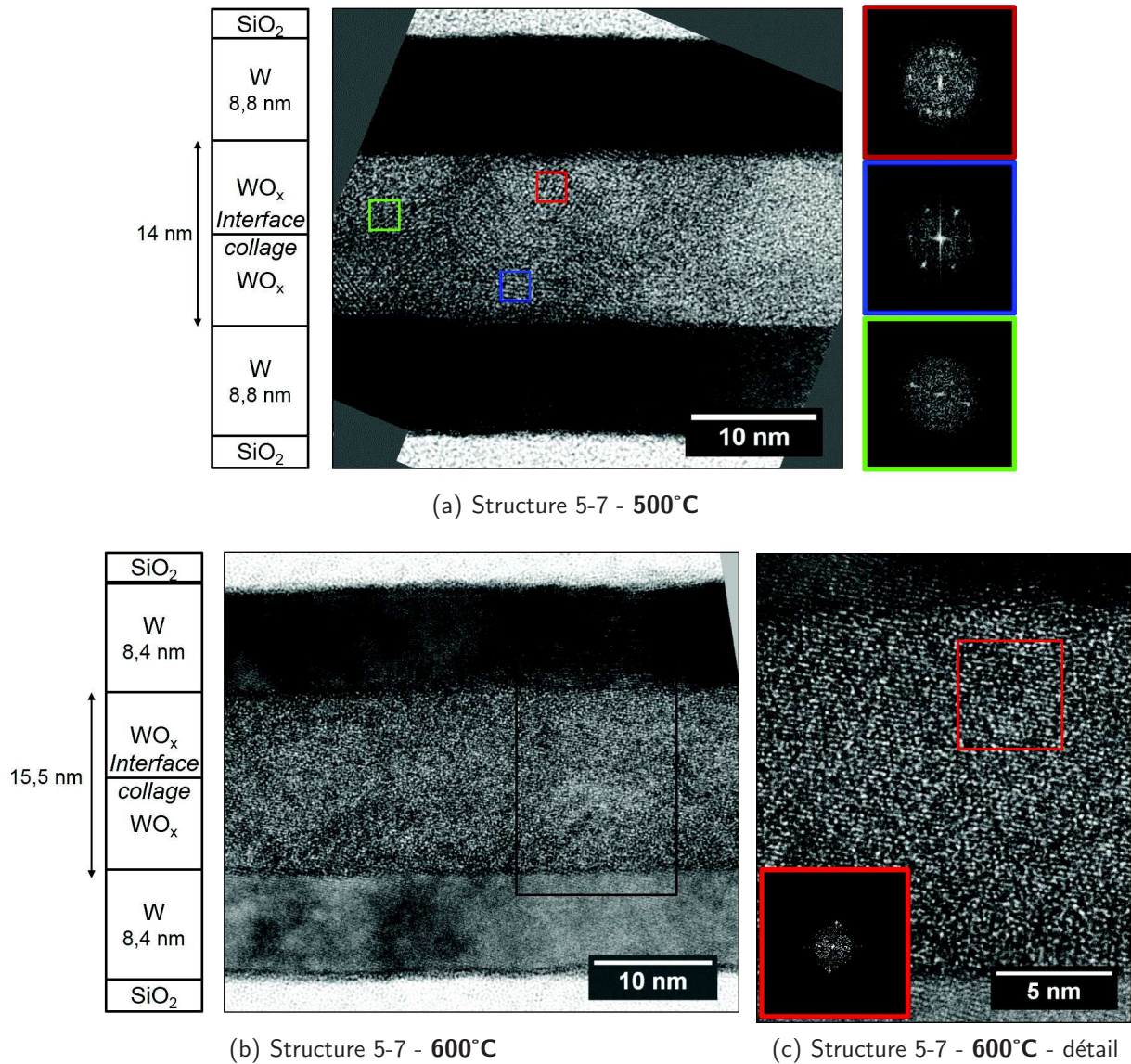


Fig. 5.26 – Coupes MET en mode imagerie haute résolution de la structure 5-7 comprenant des couches de WO_x déposées selon un ratio de débits r_d de 15 % et clichés FFT associés (a) Après deux heures à 500°C (b) Après deux heures à 600°C (c) Après deux heures à 600°C à fort grossissement et cliché FFT associé

(figure 5.27(a)). Nous notons que l'épaisseur de SiO₂ créée est supérieure à l'épaisseur observée dans le cas de la structure 5-6 symétrique.

Ces différentes observations morphologiques associées à notre étude du comportement des couches de WO_x en configuration de surface libre et en température nous permettent de proposer plusieurs mécanismes associés à ce nouveau procédé de collage de couches métalliques réfractaires à basse température.

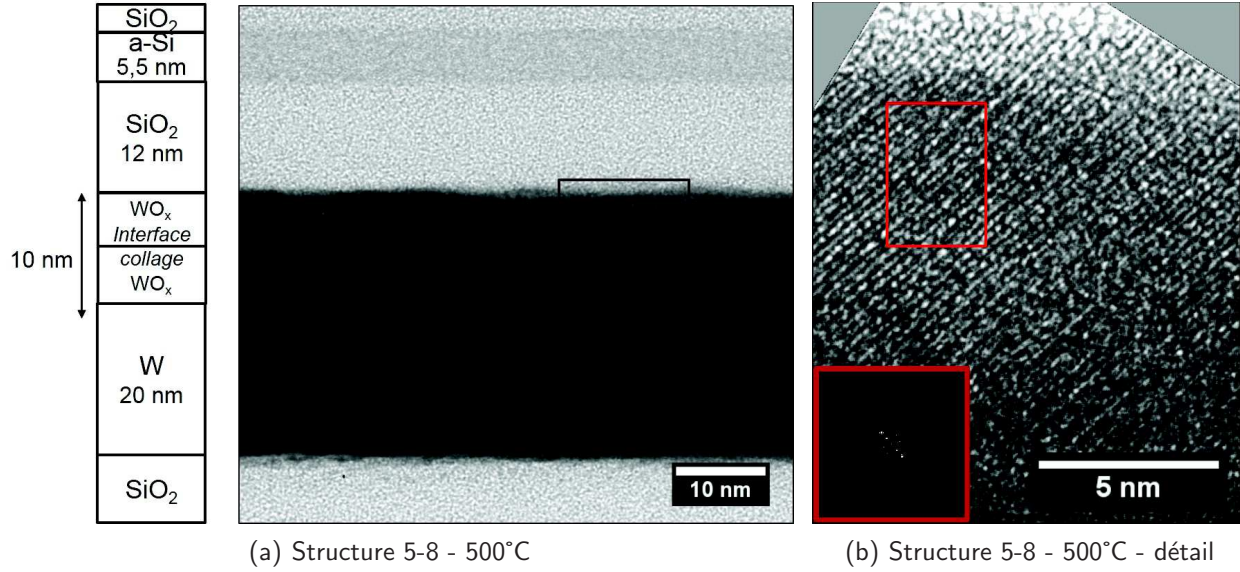


Fig. 5.27 – (a) Coupes MET en mode imagerie haute résolution de la structure 5-8 comprenant des couches de WO_x déposées selon un ratio de débits r_d de 15%. Le collage a été recuit deux heures à 500°C sous atmosphère inerte (b) Cliché à fort grossissement de la même structure et cliché FFT associé

5.4.3 | Proposition d'un mécanisme de scellement de l'interface de collage

Défectuosité des assemblages

La limitation de la défectuosité des assemblages pour des températures de recuit supérieures à 300°C est un résultat extrêmement intéressant industriellement parlant. En effet, nous avons vu que l'utilisation de couches de WO_x déposées sous un ratio défini de débit de gaz permet l'obtention d'assemblages sans défectuosité apparente en SAM. Nous avons également vu qu'au delà d'un certain ratio de débit, une défectuosité catastrophique mène au décollement des plaques pour des températures de recuit de 500°C (table 5.9).

Nous avons fait l'hypothèse que le mécanisme de gestion de la défectuosité est très proche de celui proposé dans le cadre des collages hydrophiles SiO₂-SiO₂ [63]. Nous allons ainsi raisonner sur la structure 5-5 constituée de couches de WO_x directement déposées sur Si. Avec l'apport de budgets thermiques, l'eau piégée au niveau de l'interface diffuse à travers les couches de WO_x et/ou de W pour oxyder le Si des substrats dans la gamme de température comprise entre 100 et 400°C selon la réaction chimique suivante :



La réaction chimique 5.5 produit du H₂ sous forme gazeuse. C'est la gestion de ce gaz qui va être la clé de l'apparition de la défectuosité dans les assemblages [26].

Ainsi, dans notre cas de référence W-W, l'oxyde natif offre une très faible tenue mécanique aux assemblages et la production de H₂ provoque l'apparition de défauts ; conséquence du décollement local de la structure. Puisque les surfaces sont également hydrophiles dans le cas du collage de couches de WO_x contrôlée, le dégazage de H₂ est également à gérer. Cependant, dès la mise en contact des plaques, on remarque que l'énergie de fracture des assemblages est plus forte que la référence de collage d'oxydes WO_x natifs et augmente régulièrement avec les différents recuits post-collage pour atteindre des valeurs

supérieures à 1 J.m^{-2} dès 200°C (figure 5.23). Ceci est également observable dans les résultats de travaux d'adhésion et de séparation mesurés sur les surfaces de WO_x , natifs et déposés, présentés en table 2.3 en page 46. Cette forte tenue mécanique pourrait expliquer la meilleure gestion de la défautuosité par les variantes déposées par la technique de *reactive-PVD* dans la gamme de température inférieure à 400°C .

La différence de comportement entre la variante à 15 et 25 % pourrait quant à elle être due à une différence de comportement en cristallisation comme nous le montre nos expérimentations de DRX réalisées *in-situ* en température et en configuration de surface libre (figure 5.22). Les phases obtenues pour des températures de recuit supérieures à 330°C sont différentes. On obtient les phases $m\text{-WO}_3$ et $t\text{-WO}_3$ respectivement pour les variantes déposées sous des ratios de débits de 15 et 25 %. Nous pouvons penser que ces phases n'ont pas les mêmes capacités de « stockage » du H_2 ce qui expliquerait leur différence de comportement en défautuosité à partir de 500°C . En effet, nous pouvons faire un parallèle avec les mécanismes responsables de la défautuosité dans les collages directs hydrophiles de couches de SiO_2 obtenues par voie thermique : l'épaisseur des couches joue un rôle essentiel dans le « stockage » des espèces produites et explique l'absence de défauts pour des épaisseurs supérieures à 50 nm [26]. Des expérimentations additionnelles seraient cependant nécessaires pour confirmer cette hypothèse notamment par la mise en œuvre de la technique XRR [64].

Réactions d'oxydo-réduction

Comme nous l'avons mesuré par ellipsométrie et IR-ATR (table 5.8 et figure 5.20), une couche de SiO_2 croît sous la couche de WO_x initialement déposée à RT sur substrat de Si. Dans la configuration en surface libre, cette croissance peut-être attribuée à un changement de stœchiométrie $\text{WO}_{3,27} \rightarrow \text{WO}_3$ (figure 5.21(b)). L'oxygène excédentaire diffuse alors jusqu'au substrat de Si qui s'oxyde créant ainsi cette sous-couche durant l'application de budgets thermiques. D'un point de vue chimique, nous pouvons qualifier le changement de stœchiométrie de la couche de WO_x de réaction de réduction par le Si du substrat et la création de la couche de SiO_2 de réaction d'oxydation du Si par la couche de WO_x .

Les structures collées 5-6 et 5-8 comportent une ou plusieurs couches et/ou substrats de Si en contact direct avec les couches de WO_x (table 5.3). L'observation morphologique de leurs couches de collage (figures 5.24 et 5.27) montre la création de couches de SiO_2 pour des températures de recuit post-collage supérieures à 500°C . Par analogie avec la configuration en surface libre, nous pouvons associer la création des couches de SiO_2 à un mécanisme d'oxydo-réduction.

Une autre contribution à prendre en compte en environnement de collage est liée à la présence d'eau piégée lors de la mise en contact des surfaces. Comme nous l'avons déjà détaillé, cette eau peut diffuser à travers les couches de WO_x et oxyder le Si en contact direct avec les couches. Dans le cadre des collages hydrophiles SiO_2 natif- SiO_2 natif, il a été montré que cette contribution (illustrée par la réaction chimique 5.5) conduit à la création de 0,3 nm de SiO_2 de part et d'autre de l'interface de collage pour des températures de recuits post-collage comprises entre 100 et 400°C [63]. Puisque la quantité d'eau piégée dans nos collages n'a pas été estimée quantitativement (par exemple par la mise en œuvre de la technique XRR [64]), il est difficile dans notre cas d'estimer précisément l'épaisseur de SiO_2 créée par cet unique mécanisme.

La structure 5-8 asymétrique est très intéressante à considérer par la différence de nature des matériaux présents sous les couches de WO_x . Afin d'expliquer le comportement de la structure en

oxydo-réduction, nous allons utiliser un outil basé sur des grandeurs thermodynamiques : le diagramme d'ELLINGHAM. Ce diagramme est représentatif de la force motrice thermodynamique d'une réaction chimique. Dans notre cas, si une droite correspondante à un premier couple métal-oxyde est placée sous une autre droite correspondante à un second couple métal-oxyde, cela signifie que le métal du premier couple réduira l'oxyde du second couple. Son tracé consiste à représenter l'enthalpie libre ΔG^0 en fonction de la température. Cette grandeur s'exprime comme suit :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0(T) - T \cdot \Delta S^0(T) \quad (5.6)$$

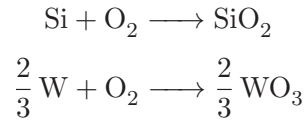
Avec ΔH^0 la variation d'enthalpie en J.mol⁻¹,

Et ΔS^0 la variation d'entropie en J.K⁻¹.mol⁻¹.

Ce qui donne après approximation :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0(T^0) - T \cdot \Delta S^0(T^0) \quad (5.7)$$

Dans notre système, deux types de réaction d'oxydation peuvent avoir lieu, que nous allons simplifier sous la forme suivante :



La table 5.10 présente l'ensemble des données utilisées dans le tracé du diagramme d'ELLINGHAM de la figure 5.28. Nous voyons ainsi que dans la gamme de température considérée, la droite représentative de l'oxydation du Si est toujours en dessous de celle relative à l'oxydation du W. Ceci illustre bien que la thermodynamique autorise et encourage la réduction de la couche de WO_x par le Si⁷. En effet, nous pouvons remarquer sur la figure 5.27 la formation d'une couche de SiO₂ sur le substrat supérieur comportant initialement la couche de a-Si et que la couche de W inférieure ne montre pas d'impact d'oxydation significative.

		W	WO ₃	Si	SiO ₂	O ₂
ΔH^0	J.mol ⁻¹	0	-842,91	0	-910	0
ΔS^0	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	32,66	75,91	18,82	41,46	205,15

Tab. 5.10 – Données thermodynamique des différents matériaux considérées dans notre étude thermodynamique de la structure 5-8 [66]

La différence d'épaisseur de SiO₂ notée dans le cas de la structure 5-8 (figure 5.27) comparée à celle de la structure 5-6 (figure 5.24) peut-être associée à différentes causes :

- Les natures du Si initiaux sont différents. Dans le cas de la structure 5-8, la couche est initialement amorphe, déposées à RT et potentiellement moins dense que le substrat de Si monocristallin de l'autre configuration.
- La couche de WO_x est directement déposée sur a-Si dans le cas de la structure 5-8 sans remise

7. Ces développements ont fait l'objet d'une demande de dépôt de brevet français [65]

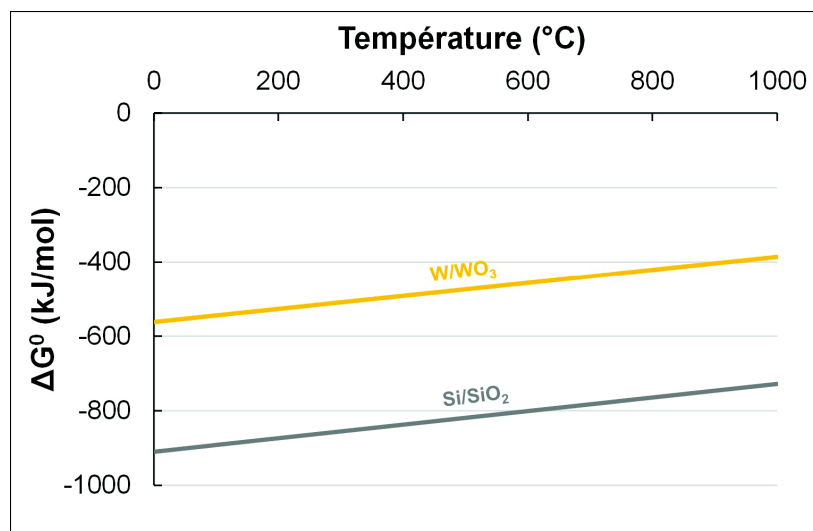


Fig. 5.28 – Diagramme d'Ellingham des couples W/WO₃ et Si/SiO₂ présents dans la structure 5-8

à l'air entre les deux étapes de dépôt. Aucune couche d'oxyde natif n'est présente dans ce cas. La diffusion de l'O excédentaire de la couche de WO_x peut alors diffuser plus facilement dans cette couche.

Des expérimentations complémentaires seraient nécessaires afin de préciser les différences de comportement observées.

Cristallisation des couches de WO_x

L'étude morphologique des couches de WO_x en contact avec des couches de W ou de Si ne montre pas les mêmes cinétiques de cristallisation. En effet, lorsque les couches sont en contact avec le Si, un recuit de deux heures à 500°C semble suffisant pour obtenir une couche monocristalline sans joint de grains ni trace de l'interface de collage initiale. Le comportement des couches de WO_x encapsulées entre deux couches de W est différent.

L'observation des morphologies de la structure 5-7 recuite deux heures à 500 et 600°C (figures 5.26(a) et 5.26(b)) montre des épaisseurs de couche de WO_x non constantes avec les épaisseurs initiales déposées. Nous pouvons penser que comme dans le cas des structures 5-6 et 5-8 en contact avec le Si, les couches de WO_x encapsulées entre deux couches de W possèdent de l'O excédentaire et cherchent à se stabiliser en atteignant la forme stœchiométrique et stable de WO₃. Pour cela, cette quantité d'O va diffuser jusqu'aux couches de W et réagir en oxydant ces couches, conduisant ainsi à un épaissement de la couche de WO_x présente au niveau de l'interface de collage.

Au-delà d'une certaine température, si la phase de WO_x possède la stœchiométrie du WO₃, celle-ci cristallise suivant différentes formes (figure 5.22). Cependant, nous avons vu précédemment que l'oxydation du W est thermodynamiquement moins favorable que celle du Si. Ceci pourrait expliquer la différence de température permettant l'obtention de la couche de WO_x cristallisée entièrement (figures 5.26(a) et 5.26(b)) : plus d'énergie doit être apportée au système pour permettre l'ajustement de stœchiométrie avant l'étape de cristallisation.

Bilan des mécanismes

L'ensemble des mécanismes proposés pour les structures collées comportant des couches de WO_x sont présentés schématiquement par la figure 5.29. Sur la figure 5.29(b), X désigne une couche ou un substrat constitué de Si ou W. Les températures auxquelles ces mécanismes ont lieu sont données de façon approximative puisqu'aucune analyse *in-situ* n'a été réalisée sur les structures collées.

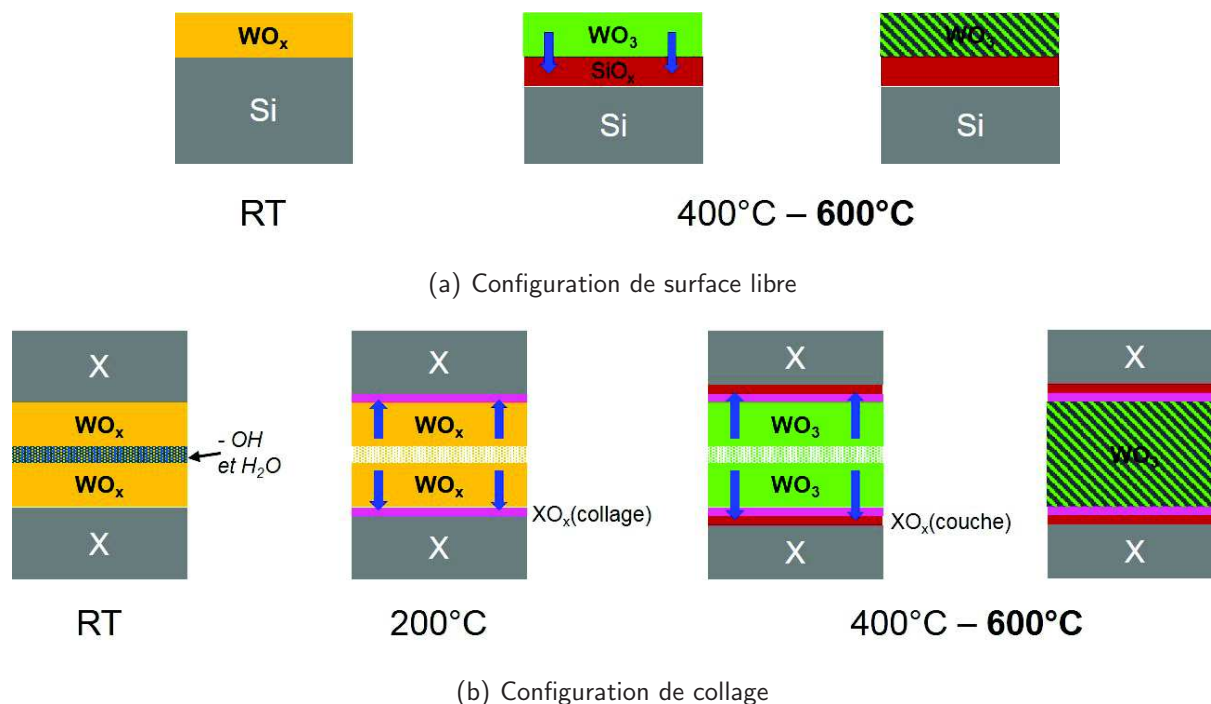


Fig. 5.29 – Représentation schématique des mécanismes proposés dans le scellement d'interface de collage mettant en jeu des couches de W et WO_x en configuration de surface libre ou de collage. X représente un substrat ou une couche de Si ou W

Nous distinguons deux types de configuration étudiées au cours de chapitre : en surface libre et en configuration de collage. Dans le premier cas (figure 5.29(a)), la couche de WO_x initialement déposée à RT va perdre son oxygène excédentaire. Celui-ci va diffuser jusqu'au Si et l'oxyder comme le montre les résultats obtenus par la mise en œuvre des techniques IR-ATR et ellipsométrie (figure 5.20 et table 5.19). Lorsque la couche aura atteint la stœchiométrie de WO_3 , la phase va cristalliser (figures 5.22) et ne former qu'un seul grain dans l'épaisseur totale de la couche. D'après ces différentes caractérisations, ces phénomènes auraient lieu dans la gamme de température de 400 à 600°C.

En configuration de collage (figure 5.29(b)), nous pouvons considérer le même mécanisme d'oxydation à partir de 400°C mais une source supplémentaire d'oxygène doit également être prise en compte à plus basse température. En effet, si l'on se réfère à la littérature des collages hydrophiles SiO_2 - SiO_2 , l'eau piégée au niveau de l'interface de collage diffuse pour des températures de recuit post-collage d'environ 200°C et oxyde les substrats de Si. Nos surfaces étant hydrophiles la même contribution doit exister dans nos assemblages. L'épaisseur de SiO_2 mesurée correspond donc à la somme de ces deux effets. De la même façon, nous pensons que, lorsque les couches de WO_x atteignent la stœchiométrie WO_3 , elles cristallisent ce qui entraîne la disparition de l'interface de collage originelle.

Nous avons proposé dans cette partie différents mécanismes pouvant expliquer le comportement

des structures collées avec le recuit post-collage à différentes températures. Cependant l'intégration de cette couche de WO_x entre les couches de W peut conduire à des baisses de performances électriques dans des interconnexions verticales de faibles dimensions.

5.4.4 | Caractérisation de la conduction verticale des empilements

Dans les parties précédentes, nous avons développé un procédé de collage de couches réfractaires innovant basé sur le contrôle de la stœchiométrie des couches d'oxydes métalliques surfaciques. Ce procédé garantit l'absence de défautuosité et la forte tenue mécanique des assemblages. Cependant l'intégration nous dicte également la non-dégradation des performances électriques verticales. Pour cela, nous avons développé des structures dédiées à la caractérisation électrique des interconnexions tri-couches développées dans la structure 5-7.

Nous nous sommes inspirés des travaux de *CHOI et al.* relatifs à la résistivité des lignes de W afin de créer la forme de nos structures de test [67]. Nous avons déposé successivement sur un substrat de Si pré-oxydé (avec une épaisseur de SiO_2 de 150 nm), le tri-couche W/ WO_x /W avec des épaisseurs respectives de 200, 10 et 200 nm (figure 5.30(a)). Cet empilement est censé représenter les couches de collage mais sans réelle mise en œuvre de ce procédé. Ceci a permis l'obtention plus facile de ces structures. La mise en place d'étapes de lithographie, gravure plasma et retrait de résine permet d'obtenir le type de structure dite de « KELVIN » présentées en figure 5.30(b)). Afin de pouvoir avoir accès à la couche de W inférieure, un nouvel enchaînement de lithographie et gravure est réalisé afin de ne graver que deux des quatre plots de connexion composant la structure de test (figure 5.30(c)).

Le dessin d'un masque dédié a permis d'inclure différentes largeurs de ligne allant de 250 nm à 10 μm représentant ainsi les différentes dimensions possibles des interconnexions à intégrer dans les schémas détaillés en partie 5.1.1. Les motifs seront ensuite recuits à différentes température afin de valider la conductivité électrique verticale de l'empilement en fonction des recuits post-collage. Malheureusement, les résultats de cette caractérisation électrique ne peuvent être présentés ici. Ces structures sont actuellement en cours de fabrication en salle blanche. L'obtention et la caractérisation de ces structures font donc partie des perspectives de cette étude que nous détaillerons à la fin de ce manuscrit.

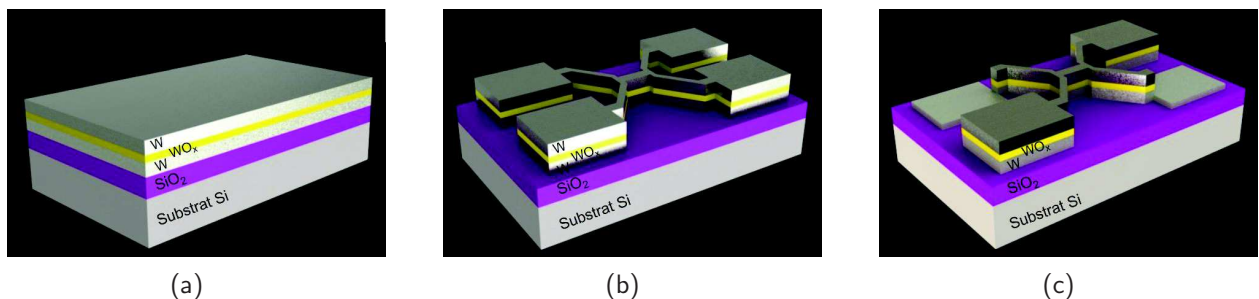


Fig. 5.30 – Représentation schématique des procédés d'obtention des structures de tests dédiées aux caractérisations électriques verticales des empilements mettant en jeu des couches de W et WO_x (a) Empilement initial tricouche W/ WO_x /W (b) Motif Kelvin gravé après les premières étapes de lithographies et gravures (c) Motif Kelvin après gravure partielle de certains plots

5.5 | Conclusions

Ce chapitre a été consacré à l'étude du collage de couches de métaux réfractaires. Devant les propriétés exceptionnelles du W, nous nous sommes concentrés tout particulièrement sur le collage de ce type de couches déposées par la méthode PVD. Les métaux réfractaires, ayant un point de fusion très élevé, ont de grandes difficultés à diffuser dans la gamme de température autorisée pour les procédés d'intégration du collage dans les technologies MOS. C'est pourquoi, nous avons cherché à développer de nouveaux procédés permettant le scellement de l'interface de collage dans une gamme de température de RT à 400°C.

Inspiré par un état de l'art solide, le scellement de couches de W par changement de phase a été testé. Pour cela, nous avons tiré profit de la pression d'Ar dans la chambre de dépôt pour agir comme un « levier » efficace d'obtention de la phase métastable ou stable de W. Le changement de phase associé consistant en une réorganisation cristalline à courte distance peut avoir lieu à basse température. Toutefois, les essais réalisés en ce sens montrent un problème de défectuosité trop important menant au décollement des structures.

Pour palier ces inconvénients, un autre axe de recherche a été développé, basé sur le contrôle de la phase d'oxyde WO_x surfacique piégée au moment du collage. Une étude en surface libre a ainsi montré qu'il est possible de contrôler la stœchiométrie des phases d'oxyde WO_x en jouant sur le ratio de débits de gaz injectés lors de l'élaboration de cette couche par la technique de pulvérisation réactive.

La mise en œuvre de ces couches en configuration de collage a ainsi désigné une phase de WO_x ne conduisant à aucune défectuosité détectable par microscopie acoustique. Cette même variante offre des tenues mécaniques fortes dès la température de 200°C permettant notamment la réalisation du procédé Smart-CutTM.

De nombreux moyens de caractérisation ont permis de proposer des mécanismes de collage adaptés aux structures mettant en jeu des matériaux différents. Ainsi des réactions de diffusion de l'eau interfaciale, de réduction d'oxyde et de cristallisation sont successivement mises en jeu participant à la disparition de l'interface de collage originelle.

L'intégration de ces couches d'oxyde contrôlée est en cours de tests électriques sur des motifs que nous avons imaginés dans ce but.

BILAN

Les mécanismes diffusionnels au sein des couches de W ne permettent pas de sceller l'interface de collage en utilisant des moteurs identiques à ceux utilisés pour le Cu pour les températures inférieures à 400°C. Le collage par changement de phase de couches de W ne permet de sceller efficacement puisque la défectuosité des assemblages est prédominante. La mise en œuvre de couches de WO_x de stœchiométrie contrôlée permet l'obtention d'assemblage fiable à forte tenue mécanique. L'obtention de ces propriétés est liée à des mécanismes d'oxydo-réduction et de cristallisation.

Bibliographie

- [1] C. CABRAL, B. FLETCHER, S. ROSSNAGEL, C.-K. HU, B. BAKER-O' NEAL, Q. HUANG, O. Van der STRATEN, S. NITTA, K. P. RODBELL et D. EDELSTEIN, « Metallization Opportunities and Challenges for Future Back-End-of-the-Line Technology », in *Advance Metallization Conference (AMC)*, 2010. <http://www.sematech.org/meetings/archives/3d/8964/pres/Cabral.pdf> 157
- [2] B. PATHANGEY, L. MCCARTHY et D. SKILBRED, « Effect of metal contaminants in pre-gate oxide cleans for sub 100 nm devices », *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 5, p. 631–638, 2005. 157
- [3] A. M. HOFF, S. ARAVAMUDHAN, A. ISTI et E. I. OBORINA, « Degradation of Oxide Properties Caused by Low-Level Metallic Contamination », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, p. H977–H982, 2007.
- [4] B. O. KOLBESEN, M. DELLITH, R. BOOKER, H. CERVA, F. GELSDORF et W. BERGHOLZ, « Process-Induced Defects in Silicon Technology », *Solid State Phenomena*, vol. 32-33, p. 231–246, 1993. 157
- [5] A. D. LUCA, A. PORTAVOCE, M. TEXIER, C. GROSJEAN, N. BURLE, V. OISON et B. PICHAUD, « Tungsten diffusion in silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 013501, 2014. 157
- [6] T. HEISER et A. MESLI, « Determination of the copper diffusion coefficient in silicon from transient ion-drift », *Appl. Phys. A*, vol. 57, p. 325–328, 1993. 157
- [7] G. TIWARI et R. MEHROTRA, « Diffusion and Melting », *Defect and Diffusion Forum*, vol. 279, p. 23–37, 2008. 157
- [8] D. CHOI, B. WANG, S. CHUNG, X. LIU, A. DARBAL, A. WISE, N. T. NUHFER, K. BARMAK, A. P. WARREN, K. R. COFFEY et M. F. TONEY, « Phase, grain structure, stress, and resistivity of sputter-deposited tungsten films », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 29, no. 5, p. 051512, 2011. 157, 172
- [9] K. N. TU, « Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects », *Journal of Applied Physics*, vol. 94, p. 5451–5473, 2003. 157
- [10] J. A. THORNTON et D. HOFFMAN, « Stress-related effects in thin films », *Thin Solid Films*, vol. 171, no. 1, p. 5–31, 1989. 157, 162
- [11] L. BENAÏSSA, P. GONDCHARTON, B. IMBERT, C. SABBIONE, G. RODRIGUEZ, D. LAFOND et D. MARIOLLE, « 3d Sequential Integration via Direct Bonding of Highly Conductive Sputtered Tungsten Films », Japon, 2015. *Présenté en octobre prochain à SSDM 2015 (Japan)*. 157, 158, 159
- [12] F. CHEN et D. GARDNER, « Influence of line dimensions on the resistance of Cu interconnections », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 19, p. 508–510, 1998. 157
- [13] T. SUN, B. YAO, A. P. WARREN, K. BARMAK, M. F. TONEY, R. E. PEALE et K. R. COFFEY, « Dominant role of grain boundary scattering in the resistivity of nanometric Cu films », *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 041402, 2009.
- [14] T. SUN, B. YAO, A. P. WARREN, V. KUMAR, S. ROBERTS, K. BARMAK et K. R. COFFEY, « Classical size effect in oxide-encapsulated Cu thin films : Impact of grain boundaries versus

- surfaces on resistivity », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 26, p. 605–609, 2008. 157
- [15] S. M. ROSSNAGEL, I. C. NOYAN et C. CABRAL, « Phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature », *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 20, no. 5, p. 2047, 2002. 157, 162, 174
- [16] D. CHOI, *Tungsten as a next-generation interconnect metal in semi-conductor devices*. PhD Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA, 2011. 157
- [17] J. M. DRYNAN et K. KOYAMA, « Comparison of CVD and PVD Tungsten for Gigabit-Scale DRAM Interconnections », in *MRS Online Proceedings Library*, vol. 427, 1996. 158
- [18] M. VINET, P. BATUDE, C. TABONE, B. PREVITALI, C. LEROYER, A. POUYDEBASQUE, L. CLAVELIER, A. VALENTIAN, O. THOMAS, S. MICHAUD, L. SANCHEZ, L. BAUD, A. ROMAN, V. CARRON, F. NEMOUCHI, V. MAZZOCCHI, H. GRAMPEIX, A. AMARA, S. DELEONIBUS et O. FAYNOT, « 3D monolithic integration : Technological challenges and electrical results », *Microelectronic Engineering*, vol. 88, p. 331–335, 2011. 158
- [19] L. BRUNET, P. BATUDE, F. FOURNEL, L. BENAÏSSA, C. FENOUILLET-BERANGER, L. PASINI, F. DEPRAT, B. PREVITALI, F. PONTHEINER, A. SEIGNARD, C. EUVRARD-COLNAT, M. RIVOIRE, P. BESSON, C. ARVET, E. BECHE, O. ROZEAU, O. BILLOINT, O. TURKYILMAZ, F. CLERMIDY, T. SIGNAMARCHEIX et M. VINET, « Direct Bonding : A Key Enabler for 3D Monolithic Integration », *ECS Trans.*, vol. 64, p. 381–390, 2014. 158, 159
- [20] P. BATUDE, M. VINET, C. XU, B. PREVITALI, C. TABONE, C. LE ROYER, L. SANCHEZ, L. BAUD, L. BRUNET, A. TOFFOLI, F. ALLAIN, D. LAFOND, F. AUSSÉNAC, O. THOMAS, T. POIROUX et O. FAYNOT, « Demonstration of low temperature 3d sequential FDSOI integration down to 50 nm gate length », in *Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, p. 158–159, 2011. 158
- [21] T. SHIMATSU, M. UOMOTO et H. KON, « Room Temperature Bonding Using Thin Metal Films (Bonding Energy and Technical Potential) », *ECS Trans.*, vol. 64, p. 317–328, 2014. 159
- [22] Y. ZHOU, S. SRIDHAR, K. MISHRA et D. KLOTZKIN, « Thermal compression wafer bonding of tungsten applied to fabrication of small-period tungsten woodpile structures », *Materials Letters*, vol. 64, no. 10, p. 1222–1225, 2010. 159
- [23] L. DI CIOCCIO, P. GUEGUEN, E. GROUILLER, L. VANDROUX, V. DELAYE, M. RIVOIRE, J. F. LUGAND et L. CLAVELIER, « Vertical metal interconnect thanks to tungsten direct bonding », in *the 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, p. 1359–1363, 2010. 159, 176, 185
- [24] F. BAUDIN, *Contribution à l'étude des phénomènes mis en jeu par le collage direct à basse température de couches et oxydes métalliques*. PhD Thesis, Grenoble, 2013. 159, 160, 164, 185
- [25] A. MOUNIER, B. IMBERT, F. BAUDIN, L. DI CIOCCIO, V. DELAYE, I. RADU, F. FOURNEL, M. BERNARD et S. FAVIER, « Effect of annealing on PVD tungsten direct metal bonding », 2012. *Poster présenté à la conférence MAM 2012* 160, 161, 164
- [26] F. FOURNEL, H. MORICEAU, C. VENTOSA, L. LIBRALESSO, Y. L. TIEC, T. SIGNAMARCHEIX et F. RIEUTORD, « Low Temperature Wafer Bonding », *ECS Trans.*, vol. 16, p. 475–488, 2008. 161, 191, 192

- [27] L. DI CIOCCIO, I. RADU, F. BAUDIN, A. MOUNIER, T. LACAVE, V. DELAYE, B. IMBERT, N. CHEVALIER, M. DENIS, G. GAUDIN, F. MAZEN, S. THIEFFRY et T. SIGNAMARCHEIX, « Wafer Level 3D Stacking Using Smart Cut and Metal-Metal Direct Bonding Technology », *ECS Trans.*, vol. 50, p. 169–175, 2013. 161, 187
- [28] E. LASSNER et W.-D. SCHUBERT, *Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Elements, Alloys, and Chemical Compounds*. Springer, 1999. 162
- [29] J. A. THORNTON, « High Rate Thick Film Growth », *Annual Review of Materials Science*, vol. 7, no. 1, p. 239–260, 1977. 162
- [30] A. M. HAGHIRI-GOSNET, F. R. LADAN, C. MAYEUX, H. LAUNOIS et M. C. JONCOUR, « Stress and microstructure in tungsten sputtered thin films », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 7, no. 4, p. 2663–2669, 1989. 162, 163, 171, 172
- [31] Y. G. SHEN, Y. W. MAI, Q. C. ZHANG, D. R. MCKENZIE, W. D. MCFALL et W. E. MCBRIDE, « Residual stress, microstructure, and structure of tungsten thin films deposited by magnetron sputtering », *Journal of Applied Physics*, vol. 87, p. 177, 2000. 162, 163, 171, 172, 173
- [32] T. J. VINK, W. WALRAVE, J. L. C. DAAMS, A. G. DIRKS, M. A. J. SOMERS et K. J. A. van den AKER, « Stress, strain, and microstructure in thin tungsten films deposited by dc magnetron sputtering », *Journal of Applied Physics*, vol. 74, p. 988, 1993. 162
- [33] M. ITOH, M. HORI et S. NADAHARA, « The origin of stress in sputter deposited tungsten films for X Ray masks », *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 9, p. 149–153, 1991. 162, 172
- [34] E. LUGSCHEIDER, O. KNOTEK, K. BOBZIN et S. BÄRWULF, « Tribological properties, phase generation and high temperature phase stability of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive MSIP-PVD process for innovative lubrication applications », *Surface and Coatings Technology*, vol. 133–134, p. 362–368, 2000. 164
- [35] A. AL MOHAMMAD et M. GILLET, « Phase transformations in WO₃ thin films during annealing », *Thin Solid Films*, vol. 408, no. 1–2, p. 302–309, 2002. 164
- [36] N. M. G. PARREIRA, T. POLCAR et A. CAVALEIRO, « Thermal stability of reactive sputtered tungsten oxide coatings », *Surface & coatings technology*, vol. 201, no. 16–17, p. 7076–7082, 2007. 164, 165, 166, 185
- [37] H.-N. CUI, *Preparation and Characterization of Optical Multilayered Coatings for Smart Windows Applications*. PhD Thesis, University of Minho, 2005. 164, 181
- [38] P. M. WOODWARD, A. W. SLEIGHT et T. VOGT, « Structure refinement of triclinic tungsten trioxide », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 56, p. 1305–1315, 1995. 164
- [39] L. BERGGREN et G. A. NIKLASSON, « Optical charge transfer absorption in lithium-intercalated tungsten oxide thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 081906, 2006. 164, 181
- [40] R. J. D. TILLEY, « The crystal chemistry of the higher tungsten oxides », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 13, no. 1–3, p. 93–109, 1995. 164
- [41] G. L. FREY, A. ROTHSCILD, J. SLOAN, R. ROSENSTVEIG, R. POPOVITZ-BIRO et R. TENNE, « Investigations of Nonstoichiometric Tungsten Oxide Nanoparticles », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 162, p. 300–314, 2001. 164

- [42] G. S. GHEN, W. L. LIAO, S. T. CHEN, W. C. SU et C. K. LIN, « Effects of deposition and annealing atmospheres on phase transition of tungsten oxide films grown by ultra-high-vacuum reactive sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 493, p. 301–306, 2005. 165, 178, 185
- [43] S. K. GULLAPALLI, R. S. VEMURI et C. V. RAMANA, « Structural transformation induced changes in the optical properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 171903, 2010. 165, 181
- [44] W. KERN, « The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, p. 1887–1892, 1990. 166
- [45] M. BRUEL, B. ASPAR et A.-J. AUBERTON-HERVÉ, « Smart Cut A New Silicon On Insulator Material Technology Based on Hydrogen Implantation and Wafer Bonding », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. Part 1, No. 3B, p. 1636–1641, 1997. 168
- [46] G. G. STONEY, « The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 82, p. 172–175, 1909. 169
- [47] E. CHASON et T. M. MAYER, « Thin film and surface characterization by specular X-Ray Reflectivity », *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 22, p. 1–67, 1997. 169
- [48] M. F. DANIEL, B. DESBAT, J. C. LASSEGUES, B. GERAND et M. FIGLARZ, « Infrared and Raman study of WO_3 tungsten trioxides and $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tungsten trioxide hydrates », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 67, p. 235–247, 1987. 170, 184
- [49] M. F. DANIEL, B. DESBAT, J. C. LASSEGUES et R. GARIE, « Infrared and Raman spectroscopies of rf sputtered tungsten oxide films », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 73, p. 127–139, 1988. 184
- [50] J.-L. PAUL et J.-C. LASSEGUES, « Infrared Spectroscopic Study of Sputtered Tungsten Oxide Films », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 106, p. 357–371, 1993. 170
- [51] E. D. PALIK, *Handbook of Optical Constants of Solids*. New York : Academic Press, 1985. 170, 182
- [52] I. DJERDJ, A. TONEJC, A. TONEJC et N. RADIĆ, « XRD line profile analysis of tungsten thin films », *Vacuum*, vol. 80, p. 151–158, 2005. 171
- [53] I. C. NOYAN, T. M. SHAW et C. C. GOLDSMITH, « Inhomogeneous strain states in sputter deposited tungsten thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 82, p. 4300–4302, 1997. 172, 175
- [54] W. R. MORCOM, W. L. WORRELL, H. G. SELL et H. I. KAPLAN, « The preparation and characterization of beta-tungsten, a metastable tungsten phase », *MT*, vol. 5, p. 155–161, 1974. 172
- [55] A. MATERNE, H. MORICEAU, B. BLANCHARD et J. FLORESTAN, « Changes in stress and coercivity after annealing of amorphous $\text{Co}(\text{Zr}, \text{Nb})$ thin films deposited by RF sputtering », *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 24, p. 1752–1754, 1988. 172, 174
- [56] C. SABBIONE, L. DI CIOCCIO, L. VANDROUX, J.-P. NIETO et F. RIEUTORD, « Low temperature direct bonding mechanisms of tetraethyl orthosilicate based silicon oxide films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 063501–063501–7, 2012. 173, 178

- [57] L. BENAÏSSA, P. GONDCHARTON et B. IMBERT, « Procédé de passivation et procédé de collage direct de couches de tungstène », 2014. *Demande de brevet français* 177
- [58] J. M. BERAK et M. J. SIENKO, « Effect of oxygen-deficiency on electrical transport properties of tungsten trioxide crystals », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 2, p. 109–133, 1970. 178, 182
- [59] T. C. ARNOLDUSSEN, « A Model for Electrochromic Tungstic Oxide Microstructure and Degradation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, p. 117–123, 1981. 181
- [60] J. S. HALE, M. DEVRIES, B. DWORAK et J. A. WOOLLAM, « Visible and infrared optical constants of electrochromic materials for emissivity modulation applications », *Thin Solid Films*, vol. 313–314, p. 205–209, 1998. 181
- [61] M. BENDER, W. SEELIG, C. DAUBE, H. FRANKENBERGER, B. OCKER et J. STOLLENWERK, « Dependence of film composition and thicknesses on optical and electrical properties of ITO–metal–ITO multilayers », *Thin Solid Films*, vol. 326, p. 67–71, 1998. 182
- [62] V. P. TOLSTOY, I. V. CHERNYSHOVA et V. A. SKRYSHEVSKY, « Infrared Spectroscopy of Thin Layers in Silicon Microelectronics », in *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, p. 416–475, John Wiley & Sons, Inc., 2003. 183
- [63] C. VENTOSA, F. RIEUTORD, L. LIBRALESSO, C. MORALES, F. FOURNEL et H. MORICEAU, « Hydrophilic low-temperature direct wafer bonding », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 123524, 2008. 188, 191, 192
- [64] F. RIEUTORD, J. EYMERY, F. FOURNEL, D. BUTTARD, R. OESER, O. PLANTEVIN, H. MORICEAU et B. ASPAR, « High-energy X-Ray Reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding », *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 125408, 2001. 192
- [65] B. IMBERT, P. GONDCHARTON et L. BENAÏSSA, « Procédé d’amélioration de la conductivité électrique du collage métallique », 2015. *Demande de brevet français* 193
- [66] M. CHASE, « Thermochemical Tables, 4th edition », *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, vol. 9, p. 1–1951, 1998. 193
- [67] D. CHOI, M. MONECK, X. LIU, S. J. OH, C. R. KAGAN, K. R. COFFEY et K. BARMAK, « Crystallographic anisotropy of the resistivity size effect in single crystal tungsten nanowires », *Sci. Rep.*, vol. 3, 2013. 196

Conclusion générale

Ce travail a eu pour but d'étudier l'impact du procédé de collage direct sur le comportement des couches minces métalliques encapsulées. Les propriétés des couches minces métalliques déposées en configuration de surface libre ont été largement rapportées dans la littérature. Cependant, l'environnement particulier du collage induit des comportements différents qui n'ont été que peu étudiés jusqu'à présent.

Pour répondre à ces diverses problématiques, des structures composées de substrats et de couches minces ont été imaginées. Les procédés d'obtention des couches minces ont été variés afin d'obtenir diverses propriétés spécifiques. Le choix des matériaux a également été motivé par leurs propriétés intrinsèques telles que leur prétenion à s'oxyder, leur résistivité ou leur diffusivité. De nombreux moyens de caractérisation, pour certains spécifiques aux assemblages, ont été mis en œuvre afin de comprendre les divers mécanismes en jeu dans le scellement des couches minces métalliques encapsulées.

Nous avons ainsi mis en évidence que, dans la **configuration initiale du collage direct** à température ambiante et sous atmosphère ambiante, les couches minces métalliques ne possèdent pas toutes les mêmes propriétés d'adhésion. Un protocole de caractérisation basé sur l'observation du front de collage (vitesse et arrêt sur lame) a été mis en place pour comparer divers métaux entre eux. L'**Au** se distingue tout particulièrement par son absence d'oxyde surfacique permettant la formation de liaisons métalliques dès la mise en contact des surfaces. L'assemblage obtenu est irréversible et possède une très forte tenue mécanique sans apport de budget thermique post-collage. Le **Pt** est également un métal noble s'oxydant très peu mais est sujet à la contamination organique du fait de sa très forte réactivité chimique. Cette contamination dégrade les propriétés adhésives des collages mettant en jeu ce type de couches. Le **Cu** et le **W** s'oxyde spontanément lors de leur remise à l'air. La présence de cet oxyde conduit lui aussi à la dégradation des propriétés adhésives.

Dans le cas plus spécifique du collage **Cu-Cu** activé par CMP, l'évolution de l'oxyde interfacial permet le **renforcement de la tenue mécanique** des assemblages dans la gamme de température de **l'ambiante à 100°C**. Ce mécanisme, basé sur une oxydation des couches de Cu par l'eau piégée lors de la mise en contact des surfaces, dépend de plusieurs paramètres. Nous avons désigné l'atmosphère de collage ambiante, l'utilisation de couches de Cu élaborées par la méthode ECD, l'orientation cristallographique préférentielle selon la famille de plans (110) et la petite taille de grain comme autant de paramètres permettant d'accélérer la cinétique de renforcement de la tenue mécanique. Le formalisme d'Arrhénius a ensuite été utilisé pour modéliser ce mécanisme.

Avec l'application de **recuits post-collage entre 100 et 400°C**, les couches de **Cu** collées après activation CMP ou par TC évoluent. L'oxyde métallique piégé au niveau de l'interface de collage est géré par la structure permettant ainsi sa fracture et l'obtention de contacts métal-métal. Ce mécanisme est fortement dépendant de la taille de grains des couches assemblées du fait des propriétés diffusives

associées aux joints de grains dans les structures polycristallines. Nous avons également déterminé que les problèmes de fiabilité liés à la formation de *voids* dans les couches étaient la conséquence de relaxation de contraintes par fluage métallurgique. Les deux principales causes ont été identifiées comme étant, la différence de dilatation thermique entre les substrats et les couches minces métalliques encapsulées, et l'application de la pression uniaxiale en température lors de la l'utilisation du procédé de thermocompression.

Devant les propriétés très intéressantes des couches réfractaires comme interconnexions verticales dans certains type d'intégration 3D, nous avons étudié le collage de couches de **W déposées par la technique de dépôt physique en phase vapeur** directement sur des substrats de Si. La principale difficulté, associée au collage direct de ces couches, est leur très faible diffusivité dans la gamme de température autorisée par l'intégration. Appuyé sur un état de l'art riche relatif aux modifications des propriétés de ces couches lors de leur élaboration, nous avons pu obtenir ce matériau sous deux phases différentes. Le changement de phase étant possible à basse température, nous avons essayé de tirer parti de cette propriété dans l'environnement de collage. La défectuosité est restée trop importante pour offrir un assemblage fiable. Le **contrôle de la phase d'oxyde WO_x** a permis l'obtention d'assemblage non défectueux possédant une tenue mécanique compatible avec les procédés de fabrication subséquent au collage. Des mécanismes basés sur des réactions d'oxydo-réduction et de cristallisation des couches au sein des couches de collage ont été proposés pour expliquer le scellement de ce type d'interface.

Plusieurs axes d'étude constituant les **perspectives** de ces travaux peuvent être cités :

- La mise en place du protocole de mesure de l'adhésion à l'échelle du substrat est très intéressante à considérer. Cependant, nous avons mis en avant que le modèle de RIEUTORD *et al.* ne semble plus valable pour les très faibles valeurs de travaux d'adhésion. Étendre les limites du modèle notamment par l'utilisation du modèle de NAVARRO *et al.* pourrait constituer un axe d'étude pertinent.
- La mise en place de mesures des contaminants et oxydes surfaciques dans la configuration étudiée dans le chapitre 2 par mesures par la technique XPS notamment pourrait permettre de vérifier nos hypothèses relatives aux différences de propriétés d'adhésion entre les diverses couches minces.
- Des résultats préliminaires très prometteurs ont été obtenus par la technique d'annihilation de positons sur nos couches de Cu collées (chapitre 4). Poursuivre cette étude pourrait permettre d'approfondir encore plus loin la compréhension et la maîtrise du phénomène de *voiding*.
- L'élaboration de structures dédiées et la mise en œuvre de la technique XRR sur des empilements collés pourraient permettre de conforter les mécanismes avancés dans le cadre du collage de couches de WO_x (chapitre 5).
- La caractérisation électrique des propriétés conductives des interconnexions verticales obtenues par l'utilisation de couches de W et WO_x devrait être possible grâce aux motifs dédiés encore en cours de fabrication (chapitre 5).

Cette étude s'inscrit dans la compréhension de divers mécanismes à l'échelle des couches minces. Ces résultats pourront naturellement être implémentées comme autant de recommandations dans l'intégration du procédé de collage direct dans la fabrication de composants 3D avancés.

Le but actuel de la microélectronique est d'augmenter les performances des composants électroniques tout en maîtrisant leur coût de fabrication. Afin de mieux gérer ces coûts, une gestion intelligente des ressources doit être mise en place notamment en termes de procédés et matières premières. La diminution des dimensions caractéristiques permet de considérer la physique à une échelle plus petite et ainsi tirer parti de nouvelles propriétés des matériaux. L'utilisation de couches minces et de l'intégration 3D constitue des exemples de démarches technologiques en accord avec la préservation des ressources naturelles. Leur essor devrait également permettre de diminuer la consommation énergétique des futurs composants. Ces orientations technologiques constituent les bases de l'« électronique verte » de demain.

Production scientifique

Articles et *Proceedings*

1. P. GONDCHARTON, F. BAUDIN, L. BENAÏSSA, and B. IMBERT, « Mechanisms overview of Thermocompression Process for Copper Metal Bonding », *MRS Online Proceedings Library*, vol. 1559, 2013. doi : 10.1557/opl.2013.718.
2. N. ROUGER, J. WIDIEZ, L. BENAÏSSA, B. IMBERT, P. GONDCHARTON, B. LETOWSKI, J. CREBIER, and B. LETOWSKI, « 3D Packaging for vertical power devices », in *2014 8th International Conference on Integrated Power Systems (CIPS)*, pp. 1–6, 2014.
3. P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA, V. CARRON, and M. VERDIER, « Kinetics of low temperature direct copper–copper bonding », *Microsyst Technol*, vol. 21, no. 5, pp. 995–1001, 2015.
4. P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA, and M. VERDIER, « Voiding Phenomena in Copper-Copper Bonded Structures : Role of Creep », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, no. 3, pp. P77–P82, 2015.
5. B. IMBERT, P. GONDCHARTON, L. BENAÏSSA, F. FOURNEL, and M. VERDIER, « Wafer Level Metallic Bonding : Voiding Mechanisms in Copper Layers », *presented at the MAM-IITC 2015*, Grenoble, 2015.
6. P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA, and M. VERDIER, « Copper Grain Size Effects in Direct Metallic Bonding Process », *submitted in Microelectronic Engineering*, 2015.
7. P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA, F. FOURNEL, and M. VERDIER, « Effect of Copper–Copper Direct Bonding on Voiding in Metal Thin Films », *J. Electron. Mater.*, vol. 44, no. 11, pp 4128–4133, 2015.
8. P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA, D. MARIOLLE, G. RODRIGUEZ, C. GUEDJ, D. RADISSON, F. FOURNEL, H. MORICEAU, and M. VERDIER, « Metallic bonding formation between metal thin films at room temprature and ambient air », *to be submitted*, 2015.
9. L. BENAÏSSA, P. GONDCHARTON, B. IMBERT, C. SABBIONE, G. RODRIGUEZ, D. LAFOND, and D. MARIOLLE, « 3D Sequential Integration via Direct Bonding of Highly Conductive Sputtered Tungsten Films », *to be presented at the SSDM 2015*, Japon, 2015.

Brevets

1. L. BENAÏSSA, P. GONDCHARTON, and B. IMBERT, « Procédé d'obtention d'une surface pour collage », FR1354743, 2013.
2. P. GONDCHARTON, B. IMBERT, and L. BENAÏSSA, « Procédé de réalisation d'un collage direct métallique conducteur », WO2014135802 A1, 2013.
3. B. IMBERT, P. GONDCHARTON, and L. BENAÏSSA, « Procédé d'assemblage de deux substrats de nature différentes via une couche intermédiaire ductile », FR1354743, 2013.
4. L. BENAÏSSA, P. GONDCHARTON, and B. IMBERT, « Procédé de passivation et procédé de collage direct de couches de tungstène », FR1455848, 2014.
5. P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA, and A.-M. CHARVET, « Procédé de fabrication d'une structure semiconductrice avec collage temporaire via des couches métalliques », FR1357775, 2014.
6. P. GONDCHARTON, L. BENAÏSSA, and B. IMBERT, « Procédé de collage direct via des couches métalliques peu rugueuses », FR1460017, 2015.
7. P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA, and H. MORICEAU, « Procédé de réalisation d'une structure par assemblage d'au moins deux éléments par collage direct », FR1451602, 2015.
8. P. GONDCHARTON, B. IMBERT, L. BENAÏSSA, C. SABBIONE, and G. RODRIGUEZ, « Procédé de contrôle de cristallisation d'une couche par incorporation d'un élément », DD16263, 2015.
9. B. IMBERT, P. GONDCHARTON, and L. BENAÏSSA, « Procédé d'amélioration de la conductivité électrique du collage métallique », DD16263, 2015.

Résumé

La microélectronique cherche à produire des composants toujours plus performants. Un axe d'amélioration est l'intégration de plus de fonctionnalités dans un volume toujours plus compact. L'approche planaire classiquement utilisée jusqu'à présent atteint ses limites. Une solution à ce défi technologique est l'intégration 3D permettant d'empiler verticalement plusieurs circuits. Les étapes d'assemblage sont cruciales dans ces schémas d'intégration. Parmi les différentes techniques d'assemblage, le collage direct de couches minces métalliques est une alternative très intéressante. En effet, elle offre simultanément un lien mécanique et électrique vertical entre les couches actives de composants.

Les propriétés microstructurales, physiques et chimiques des couches minces métalliques déposées ont été largement rapportées dans l'état de l'art antérieur. Cependant, elles n'ont jamais été étudiées dans l'environnement particulier du collage. Le but de notre étude est d'évaluer l'impact de cet environnement sur les couches minces métalliques assemblées pendant et après le procédé d'assemblage.

Le collage direct consiste en la mise en contact de surfaces lisses à température ambiante et sous atmosphère ambiante afin de créer une adhérence entre elles. Puisque le collage n'est pas réalisé sous vide, des espèces adsorbées sont piégées à l'interface et une couche d'oxyde natif limite l'obtention du contact métal-métal. L'environnement de collage nous pousse donc à considérer ces différentes espèces qui interfèrent avec le procédé de collage et l'établissement du contact électrique.

Dans cette étude, nous avons assemblé différents métaux dans différentes configurations de couches minces. Ainsi, les couches d'oxyde surfaciques ont été désignées comme influentes sur le comportement en adhésion des assemblages. Dans le cas précis du collage direct Cu-Cu, la réaction de l'eau interfaciale est primordiale au renforcement de la tenue mécanique dès la température ambiante. À plus haute température, la dissolution de l'oxyde piégé et la croissance de grain verticale sont des moteurs du scellement dépendant de phénomènes diffusifs. Il est apparu que les joints de grains sont des chemins de diffusion privilégiés dont le rôle dans la microstructure est majeur. Il a également été mis en évidence que les couches de métaux réfractaires ne pouvaient pas être assemblées en utilisant les mêmes forces motrices que les métaux de transition dans la gamme de température considérée. La compréhension des différents mécanismes apporte un éclairage nouveau dans l'utilisation du collage direct dans les schémas d'intégration des composants de demain.

Abstract

The semiconductor industry is driven by an increasing need of computation speed and functionalities. In the development of next generation devices the integration of more functionalities in an ever smaller volume becomes paramount. So far, classical planar integration was privileged but it is currently reaching its limits. One solution to this technological challenge is to consider the 3D dimension as pathway of integration. To ensure the vertical stacking of circuits, the development and control of assembly processes becomes crucial. Among the different techniques under development, direct bonding of metal thin films is a promising solution. It is a straightforward option that offers both a mechanical and an electrical link between the active strata.

Microstructural, physical and chemical properties of deposited metal thin films were widely reported in previous state of art. However, they have not yet been studied in the specific bonding environment. The main goal of our study is to pinpoint the impact of this environment during and after the process of assembly.

Direct bonding process consists in putting into contact smooth surfaces at room temperature and ambient air which in appropriate conditions leads to the establishment of attractive forces. Since bonding is not operated under vacuum, adsorbed species are trapped at the interface and the metal bonding suffers from the formation of native oxide. The encapsulation of these species as well as the native metal oxide interfere with the bonding process and the establishment of an electrical contact.

In this study, various bonded structures have been realized using an extended set of metals in different thin film configurations. Metal oxide layers impact is clearly highlighted via the monitoring of adhesion properties of the assemblies. In the Cu-Cu direct bonding case, the interfacial water reaction is primordial in the strengthening of bonding toughness at room temperature. At higher temperature, oxide dissolution and vertical grain growth are driving forces in the sealing of bonding interface. The microstructure play a role in all these phenomena since grain boundaries are favorite diffusion pathway in thin films. Considering the temperature limitation imposed by the integration, we also highlight that refractory metal thin films needs another bonding approach compared to the transient metals. The understanding of bonding mechanisms throws new light on the use of direct bonding process in the realization of future electrical components.